

21

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 2003-107206

(43) Date of publication of application : 09.04.2003

---

(51) Int.Cl.

G02B 1/11  
C08J 5/18  
C08K 7/04  
C08L 27/12  
C08L 83/04  
G02B 5/02

---

(21) Application number : 2001-303458

(71) Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22) Date of filing : 28.09.2001

(72) Inventor : YOSHIHARA TOSHIO

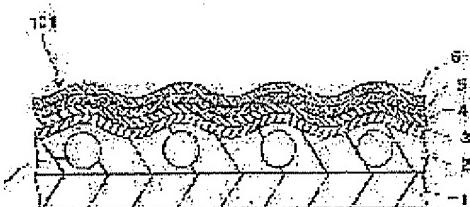
---

**(54) RESIN COMPOSITION FOR OPTICAL FUNCTIONAL FILM, OPTICAL FUNCTIONAL FILM AND ANTIREFLECTION FILM**

**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a resin composition suitable to form a light transmitting layer which can constitute various kinds of optical functional films, particularly to form a low refractive index layer of an antireflection film and to provide an antireflection film having a low refractive index layer formed by using the above resin composition.

**SOLUTION:** The resin composition for an optical functional film comprises at least (1) acicular fine particles and (2) a binder system containing a binder component having the molecular structure containing fluorine and/or silicon. A low refractive index layer 5 of an antireflection film 101 is formed by a coating method using this resin composition.



\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]A resin composition for optical functional films consisting of a binder system containing a binder component which has the molecular structure containing (1) needlelike particles and (2) fluoride, and/or silicon at least.

[Claim 2]The resin composition for optical functional films according to claim 2, wherein said needlelike particles are 1–30 nm in diameter, and 30–500 nm in length.

[Claim 3]said needlelike particle — quasi-boehmite structure particles and silica — the resin composition for optical functional films according to claim 1 or 2 being the particles chosen from a group which consists of particles which sol combined with a chain.

[Claim 4]The resin composition for optical functional films according to any one of claims 1 to 3, wherein said binder system has hardening reactivity.

[Claim 5]The resin composition for optical functional films according to claim 4 being an ionizing radiation hardening type binder system in which said binder system contains a monomer and/or oligomer of ionizing radiation hardenability which have a hydrogen bond forming group.

[Claim 6]Layer structure which consists of a light transmission layer which has a light transmittance state, Or an optical functional film, wherein it is 1 or an optical functional film of multilayer structure which it has two or more about a light transmission layer which has a light transmittance state and at least one layer in said light transmission layer is a needlelike particle contained layer which mixes needlelike particles in a binder containing fluoride and/or silicon.

[Claim 7]The optical functional film according to claim 6, wherein said needlelike particles are 1–30 nm in diameter, and 30–500 nm in length.

[Claim 8]said needlelike particle — quasi-boehmite structure particles and silica — the optical functional film according to claim 6 or 7 being the particles chosen from a group which consists of particles which sol combined with a chain.

[Claim 9]The optical functional film according to any one of claims 6 to 8, wherein a binder of said needlelike particle contained layer is carrying out bridge construction hardening.

[Claim 10]The optical functional film according to any one of claims 6 to 9, wherein it was distributed over a range whose pole diameter of a detailed hole of said needlelike particle contained layer is 1–300 nm and whole pore volume of the detailed hole concerned forms 10 to 80% of volume of said needlelike particle contained layer.

[Claim 11]An antireflection film which is an antireflection film which consists of said optical functional film according to claim 6 to 10, and has the multilayer structure which laminates layer structure which consists of said light transmission layer, or said light transmission layer two or more and in which one layer of them is characterized by being the low refractive index layer formed of said needlelike particle contained layer.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[Field of the Invention]The resin composition for forming the optical thin film which this invention had a light transmittance state, and had the refractive index adjusted, And it is related with the antireflection film which provided the low refractive index layer using the suitable resin composition to form the low refractive index layer of an antireflection film especially, and the resin composition concerned about the optical functional film which provided the light transmission layer which has a predetermined refractive index using the resin composition concerned.

#### [0002]

[Description of the Prior Art]In order that the display surface of image display devices, such as a liquid crystal display (LCD) and a cathode-ray tube display (CRT), may improve the visibility, it is called for that there is little reflection of the beam of light irradiated from the external light source of a fluorescent light etc.

[0003]It is possible by covering the surface of a transparent object with a transparent coat with a small refractive index for the phenomenon in which reflectance becomes small to be known from the former, to provide the antireflection film using such a phenomenon in the display surface of an image display device, and to raise visibility. The lamination which provided the low refractive index layer whose refractive index is smaller than the covering surface concerned in the outermost surface of the object or transparent substrate film which should carry out acid resisting of the antireflection film, or it has the lamination which provided inside - a two or more [ 1 thru/or ] layers high refractive index layer on said covering surface in order to make the acid-resisting effect still better, and provided the low refractive index layer for making the refractive index of the outermost surface small in [ concerned ] - and on the high refractive index layer. A hard court may be first provided on a covering surface, and inside - a high refractive index layer and a low refractive index layer may be provided on it in order to give sufficient hardness for an antireflection film.

[0004]The method of forming the low refractive index layer of such an antireflection film, Generally it is divided roughly into a gaseous phase method and the applying method, there are physical methods, such as a vacuum deposition method and sputtering process, and the chemical methods, such as a CVD method, in a gaseous phase method, and there are the roll coat method, the gravure coating method, the slide coat method, a spray method, dip coating, screen printing, etc. in the applying method.

[0005]When based on a gaseous phase method, it is possible to form the low refractive index layer of a highly efficient and quality thin film, but. The heating apparatus with control special required or the ion generation accelerator of a precise atmosphere in a high vacuum system is required, therefore since a manufacturing installation is complicated and is enlarged, there is a problem that a manufacturing cost becomes high inevitably. It is difficult to large-area-size the thin film of a low refractive index layer, or to form a thin film in the surfaces, such as a film with complicated shape, at uniform thickness.

[0006]On the other hand, when based on a spray method among the applying methods, the utilization efficiency of coating liquid is bad and there are problems, like control of a film formation condition is difficult and there is. When based on the roll coat method, the gravure coating method, the slide coat method, dip coating, screen printing, etc., the utilization efficiency of a film formation material is good, and there is profitableness mass production and in respect of facility cost, but. There is a problem that the low refractive index layer obtained by the applying method is generally inferior in a function and quality as compared with what is obtained by a gaseous phase method.

[0007]Fluoride content or fluoride, and the ultraviolet curing nature resin composition of silicon content are applied in recent years as an applying method which can form the thin film of the low refractive index layer

taken into consideration, under the present circumstances, a limit will make a refractive index small to about 1.38.

[0008]Although the antireflection film can realize the acid-resisting effect which was excellent, so that the refractive index of the low refractive index layer was low, it is dramatically difficult to obtain 1.38 or less refractive index for the reason for the above by a conventional gaseous phase method and the applying method.

[0009]In JP,7-168006,A and JP,7-198904,A. An ultrafine particle with a low refractive index on the surface to carry out acid resisting by the thickness of the same grade as the particle diameter of only one layer, i.e., an ultrafine particle. The concavo-convex outermost surface where air and an ultrafine particle are intermingled on the surface of a coat is formed, the refractive index of the appearance of the outermost superficial layer is brought close to the refractive index of air, and obtaining the outermost surface of a low refractive index is indicated by forming the minute restoration coat made to arrange regularly with high density. However, it is dramatically difficult to carry out minute restoration of the spherical particle, and it needs to make the vapor rate of a solvent late so that a solvent convection may not occur during desiccation within a coat, and it requires drying time dramatically.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention is finished in view of the above-mentioned actual condition, and the first purpose has a light transmittance state and a predetermined refractive index, and there is in providing the resin composition used in order to form the optical thin film which can constitute various optical functional films.

[0011]The second purpose of this invention is used in order to form a light transmission layer with a low refractive index relatively in the light transmission layer which can constitute various optical functional films, and there is in providing a suitable resin composition to form the low refractive index layer of an antireflection film especially.

[0012]The third purpose of this invention is to provide the various optical functional films which have a light transmission layer which has the predetermined refractive index formed with the above-mentioned resin composition, and the antireflection film which formed the low refractive index layer with the above-mentioned resin composition especially.

[0013]

[Means for Solving the Problem]A resin composition for optical functional films concerning this invention for solving an aforementioned problem is characterized by consisting of a binder system containing a binder component which has the molecular structure containing (1) needlelike particles and (2) fluoride, and/or silicon at least.

[0014]If an optical thin film (needlelike particle contained layer) which applies a resin composition for optical functional films of this invention to a coated side, and has a light transmittance state is formed, structure in which needlelike particles were piled up within the optical thin film concerned will be taken, and many detailed holes will be formed. When air of the refractive index 1.0 enters into this detailed hole, a refractive index on appearance of a thin film can be made small. And since a refractive index of a thin film formed using a binder component with a low refractive index containing fluoride and/or silicon is made seemingly still smaller by operation of air which entered into a detailed hole, a very small refractive index is obtained.

[0015]As for size of needlelike particles contained in said resin composition for optical functional films, it is preferred that it is in the range 1-30 nm in diameter and 30-500 nm in length. If size of needlelike particles is too small, an effect that it becomes difficult to form many detailed holes of moderate size, it sees, and lowers upper refractive index will become weak, and if size of needlelike particles is too large, it will be easy to spoil the transparency of a thin film.

[0016]as needlelike particles -- quasi-boehmite structure particles and silica -- particles chosen from a group which consists of particles which sol combined with a chain are used preferably.

[0017]As for a binder system contained in said resin composition for optical functional films, it is preferred to have hardening reactivity. When a binder system has the hardenability of some reaction forms, such as ionizing radiation hardenability, thermosetting, and hydrolysis polycondensation nature, sufficient film strength for an optical thin film can be given.

[0018]In one suitable mode of this invention, an ionizing radiation hardening type binder system containing a monomer and/or oligomer of ionizing radiation hardenability which have a hydrogen bond forming group can be used as a binder system of a resin composition for optical functional films.

[0019]A monomer and/or oligomer of ionizing radiation hardenability which have a hydrogen bond forming group can have high compatibility with needlelike particles, and dispersibility of the needlelike particles can be

at least one layer in said light transmission layer is characterized by being a needlelike particle contained layer which mixes needlelike particles in a binder containing fluoride and/or silicon.

[0021]If the surface of an object to give a certain optical function or a base material is made to apply and dry a resin composition for optical functional films concerning above-mentioned this invention via direct or other layers and it is made to harden by a chemical reaction if needed, It has a light transmittance state and a needlelike particle contained layer with a low refractive index can be formed, it is the layer structure which exhibits an optical function by the needlelike particle contained layer independent concerned, or an optical functional film of multilayer structure which exhibits an optical function by an interaction of the needlelike particle contained layer concerned and other layers can be formed.

[0022]As for a needlelike particle contained layer, it is preferred that it was distributed over a range whose pole diameter of a detailed hole is 1–300 nm, and whole pore volume of the detailed hole concerned forms 10 to 80% of volume of a needlelike particle contained layer.

[0023]If a refractive-index fall operation will become weak if a minimum of pore volume distribution is set to less than 1 nm, and a maximum of pore volume distribution is set to not less than 300 nm, a needlelike particle contained layer will become cloudy. When whole pore volume of a detailed hole is less than 10% of the volume of a needlelike particle contained layer, a refractive-index fall operation becomes weak, and on the other hand, in exceeding 80%, intensity of a needlelike particle contained layer becomes extremely weak.

[0024]An optical functional film applied to this invention in one suitable mode is used as an antireflection film which has the low refractive index layer formed of said needlelike particle contained layer.

[0025]

[Embodiment of the Invention]Below, this invention is explained in detail. The resin composition for optical functional films concerning this invention may consist of a binder system containing the binder component which has the molecular structure containing (1) needlelike particles and (2) fluoride, and/or silicon at least, and may contain other ingredients if needed.

[0026]If the optical thin film (needlelike particle contained layer) which applies the resin composition for optical functional films of this invention to a coated side, and has a light transmittance state is formed, the structure in which needlelike particles were piled up within the optical thin film concerned will be taken, and many detailed holes will be formed. When the air of the refractive index 1.0 enters into this detailed hole, the refractive index on the appearance of a thin film can be made small.

[0027]The refractive index of the optical thin film (needlelike particle contained layer) formed with the resin composition for optical functional films of this invention, It changes with each of the refractive indices and quantity of an ingredient other than needlelike particles, a binder component, and a binder component, and it sees with the quantity of the detailed hole of the size of a fixed range, and the upper refractive index is changed. The size of a detailed hole is also important, and the detailed hole of the size of a fixed range can make the refractive index on appearance small so that it may mention later, but a refractive index is not affected, even if too larger than it and too small.

[0028]As needlelike particles, it has a needlelike structure, and the particles distributed to colloid are used preferably. The particles (quasi-boehmite structure particles) which have the needlelike structure acquired with the crystal growth of quasi-boehmite or a needlelike structure equivalent to this as particles which fulfill this condition can be illustrated. The needlelike particle of quasi-boehmite itself and the alumina particle which has quasi-boehmite structure are contained in quasi-boehmite structure particles.

[0029]To boehmite having the chemical structure expressed with  $\text{AlO(OH)}$ , some boehmites ( $\text{AlO(OH)}$ ) serve as aluminium hydroxide (hydrated aluminum oxide), and quasi-boehmite has the chemical structure made amorphous.

[0030]There is the method of hydrolyzing the salt of the oligomer derived from the aluminium compound which prepares quasi-boehmite particles, and which is expressed with the following formula 1 as law on the other hand, and the aluminium compound concerned, a complex, inorganic acid, or organic acid, and the mixture which consists or more [these] of two.

[0031]Formula 1  $\text{AlR}_3$ : (in an upper type, the residue R may be the same, or may differ and halogen and ten or less carbon number are with a carbon number of four or less alkyl, alkoxy, an acyloxy, or hydroxyl preferably.) All or a part of these bases may be replaced by chelate ligand.

As an example of an aluminium compound expressed with the above-mentioned formula 1, aluminum alkoxides, such as aluminum sec-butoxide and aluminum iso-propoxide, are mentioned. The complex of such aluminum alkoxides, and an acetylacetone, ethyl acetoacetate, alkanolamines, glycols or those derivatives can also be illustrated.

[0032]Quasi-boehmite particles can be obtained by dissolving the above-mentioned aluminium compound in a

such as toluene and xylene, ]; and the mixture which consists or more [ these ] of two can be mentioned.

[0033]As for the quantity of the water added for hydrolysis, it is preferred to consider it as an equimolecular amount grade to the basis which is contained in an aluminium compound and which can be hydrolyzed. 15-35 \*\*, preferably, hydrolysis is 22-28 \*\* in temperature, is stirred preferably for 12 to 16 hours, and is performed for 5 to 30 hours. It is preferred to use a catalyst for hydrolysis, as a catalyst, acid, such as chloride, nitric acid, sulfuric acid, and acetic acid, is preferred — these acid — 0.001-20.0 — about N, it can prepare and use for about [ 0.005-5.0N ] solution preferably, and the moisture in the solution concerned can be used as moisture for hydrolysis.

[0034]On the other hand, the alumina particle of quasi-boehmite structure can also be obtained as commercial items (for example, product [ made from the first Rare element Industry ] nano whisker A series, alumina sol by Nissan Chemical Industries, Ltd., etc.), although it can obtain by calcination of quasi-boehmite needlelike particles.

[0035]A powdered thing may be used for them although it is preferred to use what serves as a solution by the shape of sol from a viewpoint of transparency and compatibility with a binder component as for quasi-boehmite structure particles.

[0036]moreover — as the particles which may be distributed to colloid with a needlelike structure — silica — the particles which sol combined with the chain can also be used and an effect equivalent to the quasi-boehmite structure particles mentioned above is acquired. such needlelike silica — sol — particles can also be obtained as commercial items (for example, snow textile ST by Nissan Chemical Industries, Ltd., etc.).

[0037]About the size of needlelike particles, if the needlelike particle concerned is too small, it will become difficult to approach the shape of spherical particles and to form many detailed holes of moderate size. On the other hand, when needlelike particles are too large, the transparency of a thin film will be spoiled.

Therefore, it is preferred to choose the thing of moderate size so that such inconvenience may not arise, and to use the thing of the range of a 1-30 nm diameter and 30-500-nm length as needlelike particles.

[0038]The binder system (2) of the resin composition for optical functional films may contain the binder component which has the molecular structure containing fluoride and/or silicon as an essential ingredient, and may contain ingredients other than other binder components and binder components if needed. Namely, in order to make the refractive index of an optical thin film small, use for the resin composition for optical functional films of this invention the binder component which has the molecular structure containing fluoride and/or silicon as a binder component which constitutes the matrix structure of a thin film, but. According to the physical properties required of the thin film which should be formed, other binder components which contain neither fluoride nor silicon, and ingredients other than a binder component may be blended. As ingredients other than a binder component, the compound with which the hardening reaction of a binder component is assisted can be illustrated, for example like the photopolymerization initiator for ionizing radiation hardening, the hardening accelerator for heat curing, and the catalyst for a hydrolysis polycondensation.

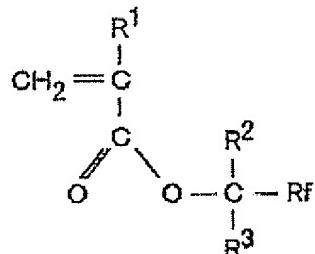
[0039]As a binder component which has the molecular structure containing fluoride and/or silicon, the compound which can form the optical thin film which contains fluoride and/or silicon, and functions as a binder, and has a light transmittance state can be used widely.

[0040]As a fluorine system binder component, specifically, A polyvinylidene fluoride, polytetrafluoroethylene, and 4 \*\*FURUORO ethylene 6 \*\*FURUORO propylene copolymer, 4 \*\*FURUORO ethylene perfluoroalkyl vinyl ether copolymer, 4 \*\*FURUORO ethylene ethylenic copolymer, polyvinyl fluoride, The fluoride content monomer which has an ethylene nature unsaturated bond expressed with polyvinylidene fluoride, a fluoroethylene hydrocarbon system vinyl ether copolymer, the following formula 2, or the following formula 3 can be independent, or copolymer can be mentioned.

[0041]

[Formula 1]

式2

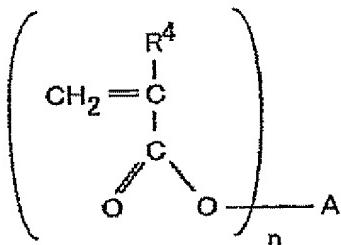


hydrogen atom, an alkyl group, an alkenyl group, heterocycle, an aryl group, or above-mentioned Rf, respectively. R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, and Rf may have substituents other than a fluorine atom, respectively. R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, and two bases or more with arbitrary Rf may combine with each other, and may form a ring structure.

[0043]

[Formula 2]

式3



[0044](A expresses among a formula completeness or the n-valent organic group by which partial fluorination was carried out.) R<sup>4</sup> expresses the alkyl group or halogen atom of a hydrogen atom and the carbon numbers 1 thru/or 3. R<sup>4</sup> may have substituents other than a fluorine atom. n expresses the integer of 2 thru/or 8. As a fluorine system binder component, fluoride content polymer available as a fluoride denaturation article of each resin, such as epoxy, polyurethane, cellulose, phenol, polyimide, and silicone, and other commercial items, such as "SAITOPPU" by Asahi Glass Co., Ltd. etc., can also be mentioned.

[0045]On the other hand, as a silicon system binder component, specifically, A silane coupling agent which has alpha, such as poly dimethylsiloxane and its derivative, poly cis- sesquioxane and its derivative, polysilazane and its derivative, a vinyl group, and an acryl group (meta), and beta \*\*ECHIREN nature unsaturated bond can be mentioned.

[0046]As a silicon system binder component, it can have dimethylpolysiloxane structure in a basic skeleton, and at least a part can also mention polymer containing a hydroxyl group, a carboxyl group, an epoxy group, a glycidyl group, an amide group, etc. if needed.

[0047]As for a binder system (2) of a resin composition for optical functional films, in order to give sufficient film strength for an optical thin film, it is preferred to have the hardenability of some reaction forms, such as ionizing radiation hardenability, thermosetting, and hydrolysis polycondensation nature. . [ whether a binder component which contains fluoride and/or silicon and has the hardenability of a certain reaction form is used in order to prepare a binder system which has hardening reactivity, and ] Or although the first binder component, fluoride, and/or silicon that do not have hardening reactivity although fluoride and/or silicon are contained are not contained, it uses combining the second binder component that has the hardenability of a certain reaction form. Although fluoride and/or silicon are not contained in the first binder component that contains fluoride and/or silicon and has the hardenability of a certain reaction form, the second binder component that has the hardenability of the same reaction form as said first binder component may be combined with it.

[0048]For example, [ whether in preparing a binder system of ionizing radiation hardenability, it uses a binder component which contains fluoride and/or silicon and has ionizing radiation hardenability, and ] Or the first binder component that has no hardening reactivity although fluoride and/or silicon are contained, . [ whether it uses combining the second binder component that has ionizing radiation hardenability although fluoride and/or silicon are not contained, and ] Or it uses combining the first binder component that contains fluoride and/or silicon and has ionizing radiation hardenability, and the second binder component that has ionizing radiation hardenability although fluoride and/or silicon are not contained.

[0049]Here, as a binder component which has the hardenability of a certain reaction form although fluoride and/or silicon are not contained, the following compounds can be used by the difference in reaction form.

[0050] As an ionizing radiation hardenability binder component which does not contain fluoride and/or silicon, can illustrate a monomer and oligomer of monofunctional or many organic functions which have an ethylene nature unsaturated bond, and more specifically, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, Hydroxy butyl acrylate, 2-hydroxy 3-phenoxypropylacrylate, Carboxypolycaprolactone acrylate, acrylic acid, methacrylic acid, monofunctional (meta-) acrylate [, such as acrylamide, ]; -- and, [ pentaerythritol doria ] Diacrylate, such as ethylene glycol diacrylate and pentaerythritol diacrylate monostearate; Trimethylolpropane triacrylate, pentaerythritol -- doria -- Tori (meta-) acrylate, such as KURIETO., Polyfunctional (meta) acrylate, such as a pentaerythritol tetraacrylate derivative and dipentaerythritol pentaacrylate, or oligomer in which these monomers polymerized can be illustrated.

three organic functions, Polypropylene glycol diglycidyl ether, neopentyl glycol diglycidyl ether, Polyethylene glycol diglycidyl ether, polypropylene glycol diglycidyl ether, Trimethylolpropane polyglycidyl ether, 2,3-diglycidyl oxystyrene, 3,4-diglycidyl oxystyrene, 2,4-diglycidyl oxystyrene, 3,5-diglycidyl oxystyrene, 2,6-diglycidyl oxystyrene, 5-vinylpyrogallol triglycidyl ether, 4-vinylpyrogallol triglycidyl ether, Vinylfluoroglycinol triglycidyl ether, 2,3-dihydroxymethylstyrene diglycidyl ether, 3,4-dihydroxymethylstyrene diglycidyl ether, 2,4-dihydroxymethylstyrene diglycidyl ether, 3,5-dihydroxymethylstyrene diglycidyl ether, 2,6-dihydroxymethylstyrene diglycidyl ether, 2,3,4-trihydroxy methylstyrene triglycidyl ether, 1,3,5-trihydroxy methylstyrene triglycidyl ether, etc. can be mentioned.

[0052]As an epoxy resin of the amount of polymers, a bisphenol A type epoxy resin, Bisphenol F type epoxy resin, a bromination bisphenol A type epoxy resin, A bisphenol smooth S form epoxy resin, a diphenyl ether type epoxy resin, A hydroquinone type epoxy resin, a naphthalene type epoxy resin, a biphenyl type epoxy resin, A fluorene type epoxy resin, phenol novolak type epoxy resin, Polyglycidyl ether of o-cresol-form aldehyde novolac, a tris hydroxyphenyl methane type epoxy resin, 3 organic-functions type epoxy resin, a tetra FENI roll ethane type epoxy resin, A dicyclopentadiene phenol type epoxy resin, a hydrogenation bisphenol A type epoxy resin, A bisphenol A \*\*\*\* polyol type epoxy resin, a polypropylene-glycol type epoxy resin, Glycidyl ester typed epoxy resin, glycidyl amine type epoxy resin, a glyoxal type epoxy resin, an alicyclic type epoxy resin, a heterocycle type epoxy resin, etc. can be mentioned.

[0053]A titanate coupling agent can be illustrated as a hydrolysis polycondensation nature binder component which does not contain fluoride and/or silicon. As a titanate coupling agent, specifically, Product name PUREN act KR-TTS marketed from Ajinomoto Co., Inc., KR-46B, KR-55, KR-41B, KR-38S, KR-138S, KR-238S, 338X, KR-44, KR-9SA, KR-ET, etc. can be mentioned, Metal alkoxides, such as tetramethoxy titanium, tetraethoxytitanium, tetraisopropoxy titanium, tetra n-propoxytitanium, tetra-n-butoxytitanium, tetra sec-butoxytitanium, and tetratert-butoxytitanium, can also be mentioned.

[0054]As for a binder component of hardening reactivity which was described above, it is preferred that it is a polyfunctional polymerization nature compound which can form network structure by crosslinking reaction irrespective of whether fluoride and/or silicon are contained.

[0055]As for a binder component used for a binder system, in order to carry out dispersibility of the needlelike particles good in a resin composition for optical functional films, it is preferred that compatibility with needlelike particles is high. If a binder component which has a functional group (hydrogen bond forming group) which can form needlelike particles and a hydrogen bond like a hydroxyl group from a starting viewpoint is used, although the binder component concerned contains fluoride and/or silicon or does not contain them, since it contributes to the dispersibility of needlelike particles, it is desirable.

[0056]As a binder component which has a hydroxyl group in a molecule, what is pentaerythritol polyfunctional (meta-) acrylate or dipentaerythritol polyfunctional (meta-) acrylate, and remains in that which has ionizing radiation hardenability without esterifying some hydroxyl groups in a molecule — for example, pentaerythritol — doria — KURIRETO etc. can be illustrated.

[0057]As a binder component which has a hydrogen bond forming group, In addition, polyamide resin, polyester resin, alkyd resin, unsaturated polyester resin, Polycarbonate resin, silicon resin, polyphenylene oxide resin, Phenol resin, xylene resin, amino resin, melamine resin, urea resin, polyether resin, an epoxy resin, penton resin, resin like urethane resin that has a polar group intrinsically, resin which introduced the monomers which contain a hydrogen bond forming group by a copolymerization method, etc. can be illustrated.

[0058]When preparing a binder system which has a certain hardening reactivity, an ingredient which assists the reaction concerned according to reaction form may be blended if needed. For example, in preparing a binder system of ionizing radiation hardenability, it usually blends a photopolymerization initiator with a binder component of ionizing radiation hardenability. In preparing a thermosetting binder system, it usually blends a hardening accelerator with a thermosetting binder component. In preparing a binder system of hydrolysis polycondensation nature, it usually blends a hydrolysis catalyst with a binder component of hydrolysis polycondensation nature.

[0059]As a photopolymerization initiator used with a binder component of ionizing radiation hardenability, For example, acetophenones, benzophenones, ketals, anthraquinone, thioxan tons, an azo compound, a peroxide, 2,3-dialkyl dione compounds, disulfide compounds, thiuram compounds, a fluoro amine compound, etc. are used. More specifically 1 \*\*HIDOROKISHI\*\* cyclohexyl phenyl ketone, 2 \*\*MECHIRU\*\* 1 [4-(methylthio) phenyl]-2 \*\*MORUFORINO propane 1 \*\*ON, Benzyl dimethyl ketone, 1-(4 \*\*DODE sill phenyl)-2 \*\*HIDOROKISHI\*\* isobutane 1 \*\*ON, 2 \*\*HIDOROKISHI\*\* 2 \*\*MECHIRU\*\* 1 \*\*FE nil propane 1 \*\*ON, 1-(4 \*\*ISO propylphenyl)-2 \*\*HIDOROKISHI\*\* isobutane 1 \*\*ON, benzophenone, etc. can be illustrated. But 1

example, 1 \*\*HIDOROKISHI\*\* cyclohexyl phenyl ketone is IRGACURE. It can obtain from Ciba-Geigy Japan with a trade name of 184 (Irgacure 184).

[0060]As a hardening accelerator used with a thermosetting binder component, when an epoxy resin is used, polyvalent carboxylic anhydride or polyvalent carboxylic acid can be illustrated, for example.

[0061]As an example of polyvalent carboxylic anhydride, phthalic anhydride, itaconic acid anhydride, A succinic anhydride, anhydrous citraconic acid, anhydrous dodecetyl succinic acid, anhydrous tricarballylic acid, A maleic anhydride, anhydrous hexahydrophthalic acid, anhydrous dimethyl tetrahydrophthalic acid, Aliphatic series or alicycle fellows dicarboxylic anhydride; 1,2,3,4-butane tetracarboxylic dianhydride, such as anhydrous himic acid and anhydrous NAJIN acid, Aliphatic-polycarboxylic-acid dianhydride, such as cyclopentane tetracarboxylic dianhydride; Pyromellitic dianhydride, Aromatic polyvalent carboxylic anhydride, such as trimellitic anhydride and anhydrous benzophenone tetracarboxylic acid; Ethylene glycol bis(trimellitate), Ester group content acid anhydrides, such as glycerin tris(trimellitate), can be mentioned, and aromatic polyvalent carboxylic anhydride can be mentioned especially preferably. An epoxy resin hardener which consists of a commercial carboxylic anhydride can also be used conveniently.

[0062]As an example of polyvalent carboxylic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, Aliphatic polycarboxylic acid, such as butanetetracarboxylic acid, maleic acid, and itaconic acid; Hexahydrophthalic acid, 1,2-cyclohexanedicarboxylic acid, 1,2,4-cyclohexane tricarboxylic acid, Aliphatic polycarboxylic acid, such as cyclopentane tetracarboxylic acid, and phthalic acid, Aromatic polyvalent carboxylic acid, such as isophthalic acid, terephthalic acid, pyromellitic acid, trimellitic acid, 1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylic acid, and benzophenone tetracarboxylic acid, can be mentioned, and aromatic polyvalent carboxylic acid can be mentioned preferably.

[0063]As a hydrolysis catalyst used with a binder component of hydrolysis polycondensation nature, inorganic acid, such as chloride, nitric acid, and sulfuric acid, and organic acid, such as acetic acid, can be illustrated, for example.

[0064]An organic solvent in particular for carrying out dissolution distribution of the formed element of a resin composition for optical functional films of this invention is not restricted, Alcohols, such as various things, for example, isopropyl alcohol, methanol, and ethanol; Methyl ethyl ketone, Ester species; halogenated hydrocarbon, such as ketone; ethyl acetate, such as methyl isobutyl ketone and cyclohexanone, and butyl acetate; aromatic hydrocarbon [, such as toluene and xylene, ]; or these mixtures can be used.

[0065]In order to prepare a resin composition for optical functional films of this invention, What is necessary is to feed media, such as a bead, into a mixture obtained out of each above-mentioned material by choosing material according to form of performance and a hardening reaction required of an optical thin film which should be formed, and mixing in arbitrary order, and just to carry out distributed processing appropriately by paint shaker, a bead mill, etc.

[0066]If needlelike particles in a resin composition for optical functional films and a blending ratio of a binder component are changed, will change quantity and size of a detailed hole which are formed in a needlelike particle contained layer, will change optical influence by the detailed hole concerned, and. Since quantity of needlelike particles and a binder component is changed and optical influence by each ingredient concerned is also changed, a refractive index changes. Therefore, the resin composition for optical functional films of this invention can adjust a refractive index by changing a blending ratio of needlelike particles and a binder component.

[0067]As for a total amount of a binder component, it is preferred to adjust in the range of five to 70 weight section to needlelike particle 100 weight section. When a binder component is less than five weight sections, needlelike particles drop out of a thin film easily, in exceeding 70 weight sections conversely, it almost buries a detailed hole, and since quantity of air which enters in a thin film decreases, there is a possibility that a refractive index cannot fully be reduced.

[0068]Quantity of an organic solvent is suitably adjusted so that each ingredient can be dissolved and distributed uniformly, and condensation may not be caused at the time of preservation after preparation and it may become the concentration which is not too thin at the time of coating. It is preferred to dilute to concentration which lessened the amount of solvent used within limits by which this condition is fulfilled, prepared high-concentration coating liquid, saved in the state where capacity is not taken, took out a part for necessity at the time of use, and was suitable for coating work. In the state in front of coating, when all the composition materials other than a solvent including a liquefied monomer component etc. are usually considered as solid content, it is adjusted so that solids concentration may be about 1 to 30 % of the weight

[0069]As a suitable example of a resin composition for optical functional films, An alumina particle which has quasi-boehmite particles and quasi-boehmite structure as needlelike particles (1), And colloidal silica whose

or oligomer containing an ethylene nature unsaturated bond like KURIRET<sub>O</sub>, and left a hydroxyl group, A photopolymerization initiator which was described above can be used and coating liquid which made a solvent dissolve and distribute each of such materials can be mentioned.

[0070]A resin composition for optical functional films of the above-mentioned illustration with a binder component which contains fluoride and/or silicon in molecular structure. Since polyfunctional monomer or oligomer of ionizing radiation hardenability is combined, Content of fluoride and/or silicon can be made high, a refractive index of a binder component can be made very small, and the crosslinking bond of polyfunctional monomer or the oligomer is carried out by the exposure of ionizing radiation, the whole matrix is stiffened, and film strength which can be equal to actual use is obtained.

[0071]A resin composition for optical functional films of the above-mentioned illustration, What has a hydroxyl group is used as polyfunctional monomer or oligomer of ionizing radiation hardenability, These polyfunctional monomer or oligomer and quasi-boehmite particles, an alumina particle which has quasi-boehmite structure, Or since a hydrogen bond is formed among needlelike particles which consist of colloidal silica, these needlelike particles can be uniformly distributed in coating liquid, and a coat over which a detailed hole was distributed uniformly can be formed.

[0072]Next, an optical functional film of this invention obtained using the above-mentioned resin composition for optical functional films is explained.

[0073]If the surface of an object to give a certain optical function or a base material is made to apply and dry a resin composition for optical functional films of this invention via direct or other layers and it is made to harden by a chemical reaction if needed, It has a light transmittance state and a needlelike particle contained layer with a low refractive index can be formed, it is the layer structure which exhibits an optical function by the needlelike particle contained layer independent concerned, or an optical functional film of multilayer structure which exhibits an optical function by an interaction of the needlelike particle contained layer concerned and other layers can be formed.

[0074]As an object to give a certain optical function, For example, windowpanes etc. which are used for a display of a word processor, a computer, television, etc. and a liquid crystal display element, such as covering of optical lenses, such as a polarizing plate, a sunglass lens, a glass lens with a degree, and a finder lens for cameras, and various meters, a car, and a train, can be illustrated.

[0075]When it is difficult to form an optical thin film in the surface of an object to give an optical function directly, It is possible to arrange on the surface of an object to create a sheet or a unit which forms an optical functional film in the surface of a light transmittance state base material like a transparent resin film, and has optical-functions nature, and give an optical function. As a light transmittance state base material, for example A glass plate; acetate-butylate cellulose film, A polyether sulphone film, a poly acrylic resin film, a polyurethane system resin film, Although polyester film, a polycarbonate film, a polysulfone film, a polyether film, a trimethyl pentene film, a polyether ketone film, an acrylonitrile (meta) film, etc. can be used, Especially uniaxial-stretching polyester film is excellent in transparency, and since there is no anisotropy optically, it is used suitably. Thickness of these base materials is usually 8 micrometers – about 1000 micrometers.

[0076]A needlelike particle contained layer dissolves a resin composition for optical functional films of this invention in a suitable solvent, Prepare coating liquid dispersedly and the coating liquid concerned A spin coat method, a dip method, A spray method, the roll coater method, the meniscus coating-machine method, flexo print processes, With publicly known coating methods, such as screen printing and the bead coating-machine method, it applies on a coated side, dries, and can form by making it harden by suitable methods, such as an ionizing radiation exposure, heating, and a hydrolysis polycondensation, if needed. Since coating of the resin composition for optical functional films of this invention can be carried out to a coated side by the general applying method and it can form an optical thin film, it is advantageous in respect of a controlling surface of coating atmosphere, facility cost, and high-volume production capability compared with a case where an optical thin film is formed by a gaseous phase method. And since the resin composition for optical functional films of this invention can form a detailed hole satisfactorily even if a solvent convects within a coat by quick drying unlike a case where can apply uniformly at the usual coating speed, and spherical particles are used, its production speed is also quick. Therefore, it excels in the productivity of an optical thin film.

[0077]Thus, layer structure which a formed optical functional film becomes from a light transmission layer which has a light transmittance state, Or it has 1 or the multilayer structure which it has two or more for a light transmission layer which has a light transmittance state, and at least one layer in said light transmission layer is a needlelike particle contained layer which mixes needlelike particles in a binder containing fluoride and/or silicon. When a multifunctional compound which has hardening reactivity is used as a binder component of a resin composition for optical functional films, since a binder of said needlelike particle

needlelike particles and a binder component. Although it was a limit to reduce a refractive index of an optical thin film formed by the applying method to about 1.38 under the present circumstances, it can make a refractive index lower than the present limit, the above-mentioned needlelike particle contained layer securing a film property demanded practically.

[0079]A needlelike particle contained layer takes structure to which needlelike particles were piled up in a matrix of a thin film formed using a binder component with a comparatively low refractive index. Many detailed holes are formed of a sedimentary structure of this needlelike particle, and when air of the refractive index 1.0 enters into this detailed hole, a refractive index on appearance of the needlelike particle contained layer concerned becomes small. Therefore, if optical influence of the detailed hole concerned is changed with quantity and size of a detailed hole which are formed in a needlelike particle contained layer, in connection with it, a refractive index on appearance of a needlelike particle contained layer will also be changed.

[0080]In this invention, it is preferred that it was distributed over a range whose pole diameter of a detailed hole formed in a needlelike particle contained layer is 1–300 nm, and whole pore volume of the detailed hole concerned forms 10 to 80% of volume of a needlelike particle contained layer.

[0081]If a minimum of pore volume distribution is set to less than 1 nm, there are too many too small fine pores of size, a refractive-index fall operation becomes weak, and a refractive index on appearance may be unable to be made small even to a desired value. To the depth required in order to see in a needlelike particle contained layer and to reduce upper refractive index, the detailed hole which is too small cannot form structure where air enters, but substantially, Since the state where air was caught in an interface of a needlelike particle contained layer and a layer which adjoins this is only produced, it does not contribute to decline in a refractive index on appearance. On the other hand, since dispersion of visible light takes place and a needlelike particle contained layer becomes cloudy if a maximum of pore volume distribution is set to not less than 300 nm, it may be inconvenient practically.

[0082]Since a refractive-index fall operation becomes weak when whole pore volume of a detailed hole is less than 10% of the volume of a needlelike particle contained layer, and intensity of a needlelike particle contained layer becomes extremely weak on the other hand in exceeding 80%, it is not desirable.

[0083]Although thickness of a needlelike particle contained layer differs greatly by whether a use and other layers of the needlelike particle contained layer concerned are combined, it is preferred that it is generally within the limits of 50–150 nm, and it is preferred that it is especially within the limits which is 80–100 nm. When using as a low refractive index layer of an antireflection film especially, it is preferred that thickness of a needlelike particle contained layer shall be 50 nm – 3 micrometers.

[0084]An optical functional film concerning this invention may be layer structure which consists of only one layer of needlelike particle contained layers, as long as an optical function to need can be exhibited. For example, when forming an antireflection film, the acid-resisting effect is acquired only by covering the surface of an object to give an acid-resisting function or a base material with a needlelike particle contained layer which has a refractive index lower than a refractive index of the surface concerned.

[0085]When an optical functional film concerning this invention has multilayer structure, as layers other than a needlelike particle contained layer, various things can be laminated in arbitrary order by a use of an optical functional film. On for example, the surface of an object to give an acid-resisting function in forming an antireflection film, or a base material, providing a hard court layer for raising surface hardness of an antireflection film — an it top — a medium refractive index layer or a high refractive index layer — 1 — or it can provide two or more, the above-mentioned needlelike particle layer can be provided as a low refractive index layer on it, and a stain-proofing barrier can be further provided on it.

[0086]Since a refractive index can be made very low, a needlelike particle contained layer formed with a resin composition for optical functional films of this invention is used suitably to form a low refractive index layer of an antireflection film. Then, an antireflection film which formed a low refractive index layer using a resin composition for optical functional films of this invention is explained below.

[0087]An antireflection film. [ whether one layer of light transmission layers whose refractive index is lower than a refractive index of the surface concerned are provided in the surface of an object to prevent reflection or a base material, and ] Or it has the structure which laminated two or more light transmission layers so that size of a refractive index value might interchange by turns on the surface of an object to prevent reflection or a base material, and so that a light transmission layer with the smallest refractive index might be located in the outermost surface. A layer with the highest refractive index is called a high refractive index layer in an antireflection film, a layer with the lowest refractive index is called a low refractive index layer, and a layer which has the other interim refractive index is called a medium refractive index layer. When an antireflection film is layer structure, the only light transmission layer can be considered to be a low

other layers need to have the light transmittance state of a grade which can recognize a display of a covering surface visually into quantity which constitutes an antireflection film.

[0089] Drawing 1 is an example (101) of an antireflection film belonging to an optical functional film concerning this invention. The antireflection film 101 has the multilayer structure which laminates the hard court layer 2 of anti glare nature, the high refractive index layer 3, the medium refractive index layer 4, the low refractive index layer 5, and the stain-proofing barrier 6 at this order on the surface of the coated object 1 which is either [ which wants to prevent reflection ] an object or a light transmittance state base material.

[0090] Various kinds of articles which were already described as an object to prevent reflection, for example, That is, windowpanes etc. which are used for a display of a word processor, a computer, television, etc. and a liquid crystal display element, such as covering of optical lenses, such as a polarizing plate, a sunglass lens, a glass lens with a degree, and a finder lens for cameras, and various meters, a car, and a train, can be illustrated.

[0091] Various kinds of tabular or film like materials which were already too described as a light transmittance state base material, Namely, a glass plate; An acetate-butylate cellulose film, a polyether sulphone film, A poly acrylic resin film, a polyurethane system resin film, polyester film, A polycarbonate film, a polysulfone film, a polyether film, a trimethyl pentene film, a polyether ketone film, an acrylonitrile (meta) film, etc. can be illustrated. On tabular [ these ] or a film state base material, an antireflection film can be provided and an acid-resisting board or an acid-resisting film can be formed. As for these acid-resisting members, it is possible for forming directly to install an antireflection film like a display of a word processor, a computer, television, etc. in the surface of a difficult object.

[0092] The hard court layer 2 of anti glare nature first provided in the surface of the coated object 1 is a layer which made an inside of a thin film formed with transparent resin in which sufficient hardness, such as an ionizing radiation hardening type polyfunctional (meta) acrylate monomer and/or oligomer, is obtained distribute inorganic matter and the organic filler 7. Since this hard court layer 2 has mat state surface unevenness and the transmitted light and catoptric light are scattered, a function as a hard court layer which raises surface hardness, and a function as an anti-glare layer (anti glare layer) to stop with [ of the surface ] \*\* are exhibited. The hard court layer 2 can be formed by applying and drying on the surface of the coated object 1, and stiffening coating liquid which dissolved transparent resin and a filler and was distributed by a chemical reaction if needed. Thickness of the hard court layer 2 shall usually be 0.5 nm – about 20 micrometers.

[0093] The medium refractive index layer 3 and the high refractive index layer 4 which are provided one by one on the hard court layer 2 of anti glare nature can be formed by the applying method or a gaseous phase method. When based on the applying method, for example Polyimide, poly-N-vinylcarbazole, It can form by applying and drying to a coated side and stiffening coating liquid which dissolved transparent particles with a comparatively high refractive index, such as transparent resin and titanias with a comparatively high refractive index, such as phenol resin, zirconia, and a zinc oxide, and was distributed by a chemical reaction if needed. When based on the applying method, thickness of inside thru/or a high refractive index layer shall usually be 50 nm – about 300 nm. When based on a gaseous phase method, a vacuum evaporation film or a sputtering film 50 nm – about 300 nm thick which consists of materials with a comparatively high refractive index, such as titanium oxide (TiO<sub>x</sub>), zinc sulfide, and a zinc oxide, is formed as inside thru/or a high refractive index layer, for example. A refractive index of inside thru/or a high refractive index layer is usually adjusted by 1.65 to about 2.3.

[0094] The low refractive index layer 5 provided on the high refractive index layer 4 is a needlelike particle contained layer which was formed by the applying method using a resin composition for optical functional films of this invention and which has a thickness of 50 nm – about 3 micrometers. A refractive index of a low refractive index layer is usually adjusted by 1.10 to about 1.40.

[0095] The stain-proofing barrier 6 provided on the low refractive index layer 5 can be formed by applying and drying to a coated side and stiffening coating liquid which dissolved fluorine system antifouling material etc. and was distributed by a chemical reaction if needed. Thickness of a stain-proofing barrier shall usually be 5 nm – about 50 nm.

[0096] Thus, since the multilayer type antireflection film 101 formed demonstrates the anti glare effect which controls with [ of the surface ] \*\* in addition to the outstanding acid-resisting effect, dramatically outstanding visibility is acquired.

[0097]

[Example](Example 1)

(1) The ion exchange water 900g and the isopropyl alcohol 676g were taught to the preparation flasks

out. Then, it condensed until volume was set to 900 g, and white sol was obtained. According to the powder X diffraction, the solid produced by drying this sol was quasi-boehmite.

[0098]after carrying out coating of this sol on the glass plate and drying a solvent, when particle diameter is measured by electron microscope observation, on an average, a diameter is 10 nm and length is 170 nm — it was needlelike.

[0099](2) the solution (trade name OPUSUTAJM5010 and the product made from J S R.) which contains a fluoride content binder component for 1.0 g of preparation profit \*\*\* dry sol of coating fluid It was made to distribute in 10 % of the weight of solid content, the refractive index 1.41, a methyl-isobutyl-ketone solution, and 3.0g blended [ initiator ], and the coating solution was obtained.

[0100](Example 2) alumina sol solution (the trade name alumina sol 100 and the Nissan Chemical Industries, Ltd. make.) the UV curing type silicone hard court paint (the trade name X-12-2400 and the Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make.) which contains a silicon containing binder ingredient for the sol particle 10.0g produced by making dry 10 % of the weight of solid content It was made to distribute in 30 % of the weight of solid content, and the methyl-ethyl-ketone solution 10.0g, 0.15 g of photopolymerization initiators (trade name IRGACURE 184, made in Tiba Speciality Chemicals) were dissolved further, and the coating solution was obtained.

[0101](Example 3) Chain colloidal silica dispersion liquid (and) [ trade name organosilica sol ] The Nissan Chemical Industries, Ltd. make, 10 % of the weight of solid content, and 10.0 g of isopropyl alcohol solutions, It is made to distribute in the same UV curing type silicone hard court paint (trade name X-12-2400) 1.0g as having used in Example 2 containing a silicon containing binder ingredient, 0.15 g of the same photopolymerization initiators (trade name IRGACURE 184) as furthermore having used in Example 2 were dissolved, and the coating solution was obtained.

[0102](Example 4) 10.0 g of the same chain colloidal silica dispersion liquid (trade name organosilica sol IPA-ST-UP) as having used in Example 3, It was made to distribute in the same solution (trade name OPUSUTAJM5010) 3.0g as having used in Example 1 containing a fluoride content binder component, and the coating solution was obtained.

[0103](Comparative example 1) The same solution (trade name OPUSUTAJM5010) as having used in Example 1 containing a fluoride content binder component was used as a coating solution as it was.

[0104](Comparative example 2) The same UV curing type silicone hard court paint (trade name X-12-2400) as having used in Example 2 containing a silicon containing binder ingredient was used as a coating solution as it was.

[0105](Comparative example 3) In 3.0 g of the same solutions (trade name OPUSUTAJM5010) as having used in Example 1 containing a fluoride content binder component 10.0 g of spherical colloidal silica (trade name organosilica sol IPA-ST, the Nissan Chemical Industries, Ltd. make, 30 % of the weight of solid content, isopropyl alcohol solution) was distributed, and the coating solution was obtained.

[0106](Example 5: Production of a monolayer type antireflection film)

(5-a) The PET substrate (A-4350, Toyobo Co., Ltd. make) of the 88-micrometer thickness which carried out easy adhesiveness improvement processing of formation one side of a transparent hard court layer is prepared, The coating liquid for hard courts (1) which consists of the following presentations is applied to the easily-adhesive treated surface by a bar coating machine, Used H valve of the UV irradiation device (made in fusion UV systems Japan) for the light source, it was made to harden with the dose of 500mJ after drying a solvent, the transparent hard court layer of 10 micrometers of thickness was formed, and hard court substrate 5-a was obtained.

Coating liquid for hard courts (1) <>, and dipentaerythritol pentaacrylate: 7.0 weight sections and colloidal silica dispersion liquid (and) [ trade name ] The Nissan Chemical Industries, Ltd. make, solid content 25 % of the weight: -- 12 weight section and photopolymerization initiator (trade name IRGACURE 184; made in Tiba Speciality Chemicals): -- 0.3 weight section and methyl-isobutyl-ketone: -- the coating fluid of the formation examples 1 thru/or 4 of a 0.3 weight-section (5-b) low refractive index layer, and the comparative examples 1 thru/or 3, It applies by a bar coating machine on the hard court layer of hard court substrate 5-a produced at said process, Used H valve of the UV irradiation device (made in fusion UV systems Japan) for the light source, it was made to harden with the dose of 300mJ after drying a solvent, the low refractive index layer was formed, and antireflection film 5-b was obtained. The thickness of the low refractive index layer concerned was set up so that the minimum reflectance might come near 550 nm, when reflectance was measured with a spectrophotometer (made by Shimadzu Corp.).

[0107](Valuation method) Each evaluation shown below was performed. An evaluation result is shown in the 1st table.

ions laser beam using the spectrum ellipsometer (UVISEL; made by Jobin IBON).

[0109](2) The minimum reflectance when the reflectance of reflectance antireflection film 5-b was measured using the spectrophotometer (made by Shimadzu Corp.) by 7 degrees of incidence angles and 7 degrees of angles of reflection was determined.

[0110](3) About film hardness antireflection film 5-b, the pencil hardness test based on JIS K5600-5-4 was done, and the place which cannot check a crack by viewing by 1-kg load was marked by the kind of corresponding pencil.

[0111](4) About adhesion test antireflection film 5-b, the cellophane tape friction test (the crosscut method) by the crosscut method based on JIS K5600-5-6 was done, and the existence of peeling was checked.

[0112]

[Table 1]

第1表

	屈折率	反射率 (%)	膜硬度	密着性
実施例				
1	1.34	1.0	H	100/100
2	1.36	1.2	2H	100/100
3	1.34	1.0	2H	100/100
4	1.30	0.8	H	100/100
比較例				
1	1.41	1.4	HB	100/100
2	1.46	1.6	H	100/100
3	1.43	1.5	2H	100/100

[0113]

[Effect of the Invention] As stated above, the needlelike particle contained layer formed with the resin composition for optical functional films concerning this invention. It sees, when the air of the refractive index 1.0 enters into the detailed hole of a large number which took the structure in which needlelike particles were piled up and formed of the sedimentary structure of this needlelike particle in the thin-film-sized matrix, and the upper refractive index is small. And since the refractive index of the thin film formed using the binder component with a low refractive index containing fluoride and/or silicon was made seemingly still smaller by operation of the air which entered into the detailed hole, a very small refractive index is obtained.

[0114] Therefore, if the above-mentioned needlelike particle contained layer is formed in the surface of an object to give a certain optical function or a base material via direct or other layers, It is the layer structure which exhibits an optical function by the needlelike particle contained layer independent concerned, or the optical functional film of the multilayer structure which exhibits an optical function by the interaction of the needlelike particle contained layer concerned and other layers is obtained.

[0115] The resin composition for optical functional films concerning this invention, Since coating can be carried out to a coated side by the general applying method, an optical thin film can be formed, and a detailed hole can be satisfactorily formed even if it can moreover apply uniformly at the usual coating speed and dries comparatively quickly, it excels also in the productivity of the optical thin film.

[0116] And especially the resin composition for optical functional films concerning this invention is suitable for forming the low refractive index layer of an antireflection film.

The antireflection film which has the outstanding acid-resisting performance is obtained, and the productivity of an antireflection film is also high.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-107206

(P2003-107206A)

(43)公開日 平成15年4月9日(2003.4.9)

(51)Int.Cl <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マート(参考)
G 0 2 B 1/11		C 0 8 J 5/18	C E U 2 H 0 4 2
C 0 8 J 5/18	C E U		C F H 2 K 0 0 9
	C F H	C 0 8 K 7/04	4 F 0 7 1
C 0 8 K 7/04		C 0 8 L 27/12	4 J 0 0 2
C 0 8 L 27/12		83/04	
		審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全13頁)	最終頁に統く

(21)出願番号 特願2001-303458(P2001-303458)

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(22)出願日 平成13年9月28日(2001.9.28)

(72)発明者 吉原 俊夫

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74)代理人 100104499

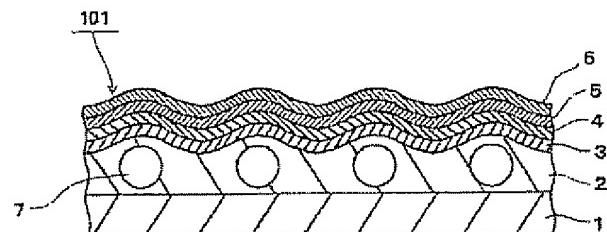
弁理士 岸本 達人 (外1名)

(54)【発明の名称】 光学機能性膜用樹脂組成物、光学機能性膜及び反射防止膜

最終頁に統く

(57)【要約】

【課題】 各種光学機能性膜を構成し得る光透過層、特に反射防止膜の低屈折率層を形成するのに適した樹脂組成物を提供する。また、当該樹脂組成物を用いて低屈折率層を形成した反射防止膜を提供する。



【解決手段】 本発明に係る光学機能性膜用樹脂組成物は、少なくとも(1)針状微粒子、及び、(2)フッ素及び/又はケイ素を含有する分子構造を有するバインダー成分を含有するバインダー系からなる。この樹脂組成物を用いる塗工法により、反射防止膜101の低屈折率層5を形成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも、(1)針状微粒子、及び、(2)フッ素及び/又はケイ素を含有する分子構造を有するバインダー成分を含有するバインダー系からなることを特徴とする、光学機能性膜用樹脂組成物。

【請求項2】前記針状微粒子が、直径1~30nm、長さ30~500nmであることを特徴とする、請求項2に記載の光学機能性膜用樹脂組成物。

【請求項3】前記針状微粒子が、擬ペーマイト構造微粒子、及び、シリカゾルが鎖状に結合した微粒子よりも群から選ばれる微粒子であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の光学機能性膜用樹脂組成物。

【請求項4】前記バインダー系が硬化反応性を有することを特徴とする、請求項1乃至3いずれかに記載の光学機能性膜用樹脂組成物。

【請求項5】前記バインダー系が、水素結合形成基を有する電離放射線硬化性のモノマー及び/又はオリゴマーを含有する電離放射線硬化型バインダー系であることを特徴とする、請求項4に記載の光学機能性膜用樹脂組成物。

【請求項6】光透過性を有する光透過層からなる単層構造、又は、光透過性を有する光透過層を1又は2以上有する多層構造の光学機能性膜であって、前記光透過層のうち少なくとも1層は、フッ素及び/又はケイ素を含有するバインダー中に針状微粒子を混合してなる針状微粒子含有層であることを特徴とする、光学機能性膜。

【請求項7】前記針状微粒子が、直径1~30nm、長さ30~500nmであることを特徴とする、請求項6に記載の光学機能性膜。

【請求項8】前記針状微粒子が、擬ペーマイト構造微粒子、及び、シリカゾルが鎖状に結合した微粒子よりも群から選ばれる微粒子であることを特徴とする、請求項6又は7に記載の光学機能性膜。

【請求項9】前記針状微粒子含有層のバインダーが架橋硬化していることを特徴とする、請求項6乃至8いずれかに記載の光学機能性膜。

【請求項10】前記針状微粒子含有層の微細空孔の細孔径が1~300nmの範囲に分布し、且つ、当該微細空孔の全細孔容積が前記針状微粒子含有層の体積の10~80%を占めていることを特徴とする、請求項6乃至9いずれかに記載の光学機能性膜。

【請求項11】前記請求項6~10に記載の光学機能性膜からなる反射防止膜であって、前記光透過層からなる単層構造又は前記光透過層を2以上積層してなる多層構造を有し、そのうちの一層が前記針状微粒子含有層により形成された低屈折率層であることを特徴とする反射防止膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

と共に屈折率を調節された光学薄膜を形成するための樹脂組成物、及び、当該樹脂組成物を用いて所定の屈折率を有する光透過層を設けた光学機能性膜に関し、特に、反射防止膜の低屈折率層を形成するのに好適な樹脂組成物、及び、当該樹脂組成物を用いて低屈折率層を設けた反射防止膜に関する。

## 【0002】

【従来の技術】液晶ディスプレー(LCD)や陰極管表示装置(CRT)等の画像表示装置の表示面は、その視認性を高めるために、蛍光燈などの外部光源から照射された光線の反射が少ないことが求められる。

【0003】透明な物体の表面を屈折率の小さい透明皮膜で被覆することにより反射率が小さくなる現象が従来から知られており、このような現象を利用した反射防止膜を画像表示装置の表示面に設けて視認性を向上させることが可能である。反射防止膜は、反射防止すべき物体又は透明基材フィルムの最表面に、当該被覆面よりも屈折率の小さい低屈折率層を設けた層構成、または、反射防止効果を更に良好にするために前記被覆面の上に中~高屈折率層を1乃至複数層設け、当該中~高屈折率層の上に最表面の屈折率を小さくするための低屈折率層を設けた層構成を有する。また、反射防止膜に充分な硬度を付与する目的で、被覆面の上に先ずハードコートを設け、その上に中~高屈折率層や低屈折率層を設ける場合もある。

【0004】このような反射防止膜の低屈折率層を形成する方法は、一般に気相法と塗布法に大別され、気相法には真空蒸着法、スパッタリング法等の物理的方法と、CVD法等の化学的方法とがあり、塗布法にはロールコート法、グラビアコート法、スライドコート法、スプレー法、浸漬法、及び、スクリーン印刷法等がある。

【0005】気相法による場合には、高機能且つ高品質な薄膜の低屈折率層を形成することが可能だが、高真空中での精密な雰囲気の制御が必要であり、また、特殊な加熱装置又はイオン発生加速装置が必要であり、そのため製造装置が複雑で大型化するために必然的に製造コストが高くなるという問題がある。また、低屈折率層の薄膜を大面积化したり或いは複雑な形状を持つフィルム等の表面に薄膜を均一な膜厚に形成することが困難である。

【0006】一方、塗布法のうちスプレー法による場合には、塗工液の利用効率が悪く、成膜条件の制御が困難である等の問題がある。ロールコート法、グラビアコート法、スライドコート法、浸漬法及びスクリーン印刷法等による場合には、成膜原料の利用効率が良く、大量生産や設備コスト面での有利さがあるが、一般的に、塗布法により得られる低屈折率層は、気相法により得られるものと比較して機能及び品質が劣るという問題点がある。

膜を形成し得る塗布法として、フッ素含有の、若しくは、フッ素及びケイ素含有の紫外線硬化性樹脂組成物を塗布し、塗膜を形成する方法が提案されている。この紫外線硬化性樹脂組成物中のフッ素及びケイ素含有量を増加させることで薄膜の屈折率を小さくすることが可能であるが、フッ素及びケイ素含有量の増加に伴い薄膜が柔らかくなり、製品として必要とされる膜強度が得られなくなる。膜強度との兼ね合いを考慮すると、現状では屈折率を1.38程度まで小さくするのが限界である。

【0008】反射防止膜は、低屈折率層の屈折率が低いほど優れた反射防止効果を実現できるが、従来の気相法及び塗布法では上記理由により、1.38以下の屈折率を得ることが非常に困難である。

【0009】特開平7-168006号公報及び特開平7-198904号公報には、反射防止したい表面に屈折率の低い超微粒子を一層だけ、すなわち超微粒子の粒子径と同じ程度の膜厚で、高密度に規則正しく配列させた細密充填塗膜を形成することによって、塗膜の表面に空気と超微粒子が混在している凹凸の最表面を形成し、最表面層の見かけの屈折率を空気の屈折率に近づけ、低屈折率の最表面を得ることが記載されている。しかし、球状粒子を細密充填することは非常に困難であり、また、塗膜内で乾燥中に溶剤対流が起きないように溶剤の蒸発速度を遅くする必要があり、乾燥時間が非常にかかる。

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記実状を鑑みて成し遂げられたものであり、その第一の目的は、光透過性と所定の屈折率を有し、各種光学機能性膜を構成し得る光学薄膜を形成するために用いられる樹脂組成物を提供することにある。

【0011】また、本発明の第二の目的は、各種光学機能性膜を構成し得る光透過層のなかで相対的に屈折率の低い光透過層を形成するために用いられ、特に、反射防止膜の低屈折率層を形成するのに好適な樹脂組成物を提供することにある。

【0012】また、本発明の第三の目的は、上記樹脂組成物により形成された所定の屈折率を有する光透過層を有する各種光学機能性膜、特に、上記樹脂組成物により低屈折率層を形成した反射防止膜を提供することにある。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための本発明に係る光学機能性膜用樹脂組成物は、少なくとも、(1)針状微粒子、及び、(2)フッ素及び/又はケイ素を含有する分子構造を有するバインダー成分を含有するバインダー系からなることを特徴としている。

【0014】本発明の光学機能性膜用樹脂組成物を被塗布面に塗布して光透過性を有する光学薄膜(針状微粒子

積み重なった構造をとり、微細な空孔が多数形成される。この微細空孔に屈折率1.0の空気が入り込むことにより、薄膜の見かけ上の屈折率を小さくすることができる。そして、フッ素及び/又はケイ素を含有する屈折率の低いバインダー成分を用いて形成した薄膜の屈折率を、微細空孔に入り込んだ空気の作用により、見かけ上さらに小さくするので、非常に小さい屈折率が得られる。

【0015】前記光学機能性膜用樹脂組成物に含有される針状微粒子のサイズは、直径1~30nm、長さ30~500nmの範囲にあることが好ましい。針状微粒子のサイズが小さすぎると適度なサイズの微細空孔を多数形成することが困難になり見かけ上の屈折率を下げる効果が弱くなり、針状微粒子のサイズが大きすぎると薄膜の透明性を損ない易い。

【0016】針状微粒子としては、擬ペーマイト構造微粒子、及び、シリカゾルが鎖状に結合した微粒子よりも群から選ばれる微粒子が好ましく用いられる。

【0017】前記光学機能性膜用樹脂組成物に含有されるバインダー系は硬化反応性を有していることが好ましい。バインダー系が電離放射線硬化性、熱硬化性、加水分解重縮合性等の何らかの反応形式の硬化性を有している場合には、光学薄膜に充分な膜強度を付与することができる。

【0018】本発明の好適な一態様において、光学機能性膜用樹脂組成物のバインダー系としては、水素結合形成基を有する電離放射線硬化性のモノマー及び/又はオリゴマーを含有する電離放射線硬化型バインダー系を用いることができる。

【0019】水素結合形成基を有する電離放射線硬化性のモノマー及び/又はオリゴマーは、針状微粒子との親和性が高く、光学機能性膜用樹脂組成物中に針状微粒子を良好に分散性させることができる。

【0020】次に、本発明に係る光学機能性膜は、光透過性を有する光透過層からなる單層構造、又は、光透過性を有する光透過層を1又は2以上有する多層構造の光学機能性膜であって、前記光透過層のうち少なくとも1層は、フッ素及び/又はケイ素を含有するバインダー中に針状微粒子を混合してなる針状微粒子含有層であることを特徴としている。

【0021】上記本発明に係る光学機能性膜用樹脂組成物を何らかの光学的機能を付与したい物体又は支持体の表面に直接又は他の層を介して塗布し、乾燥させ、必要に応じて化学反応により硬化させると、光透過性を有し且つ屈折率の低い針状微粒子含有層を形成することができ、当該針状微粒子含有層単独で光学的機能を発揮する單層構造の、又は、当該針状微粒子含有層と他の層との相互作用で光学的機能を発揮する多層構造の光学機能性膜を形成することができる。

1～300 nmの範囲に分布し、且つ、当該微細空孔の全細孔容積が針状微粒子含有層の体積の10～80%を占めていることが好ましい。

【0023】細孔径分布の下限が1 nm未満になると屈折率低下作用が弱くなり、細孔径分布の上限が300 nm以上になると、針状微粒子含有層が白濁してくる。また、微細空孔の全細孔容積が針状微粒子含有層の体積の10%未満の場合には屈折率低下作用が弱くなり、一方、80%を超える場合には針状微粒子含有層の強度が極端に弱くなる。

【0024】好適な一様において本発明に係る光学機能性膜は、前記針状微粒子含有層により形成された低屈折率層を有する反射防止膜として利用される。

#### 【0025】

【発明の実施の形態】以下において本発明を詳しく説明する。本発明に係る光学機能性膜用樹脂組成物は、少なくとも、(1)針状微粒子、及び、(2)フッ素及び/又はケイ素を含有する分子構造を有するバインダー成分を含有するバインダー系からなり、必要に応じて、その他の成分を含んでいることもある。

【0026】本発明の光学機能性膜用樹脂組成物を被塗布面に塗布して光透過性を有する光学薄膜(針状微粒子含有層)を形成すると、当該光学薄膜内で針状微粒子が積み重なった構造をとり、微細な空孔が多数形成される。この微細空孔に屈折率1.0の空気が入り込むことにより、薄膜の見かけ上の屈折率を小さくすることができる。

【0027】なお、本発明の光学機能性膜用樹脂組成物により形成される光学薄膜(針状微粒子含有層)の屈折率は、針状微粒子、バインダー成分、及び、バインダー成分以外の成分それぞれの屈折率と量によって変動し、一定範囲のサイズの微細空孔の量によって見かけ上の屈折率が変動する。後述するように、微細空孔のサイズも重要であり、一定範囲のサイズの微細空孔は見かけ上の屈折率を小さくすることができるが、それより大きすぎても小さすぎても屈折率には影響を与えない。

【0028】針状微粒子としては、針状の構造を持ち、コロイド状に分散する微粒子が好ましく用いられる。この条件を満たす微粒子としては、擬ペーマイトの結晶成長により得られる針状構造又はこれと同等の針状構造を有する微粒子(擬ペーマイト構造微粒子)を例示することができる。擬ペーマイト構造微粒子には、擬ペーマイトの針状微粒子そのもの、及び、擬ペーマイト構造を有するアルミナ微粒子が含まれる。

【0029】ペーマイトはAlO(OH)で表される化学構造を有するのに対して、擬ペーマイトは、ペーマイト(AlO(OH))の一部が水酸化アルミニウム(酸化アルミニウム三水和物)となってアモルファス化した化学構造を有する。

では、下記式1で表されるアルミニウム化合物、当該アルミニウム化合物から誘導されるオリゴマー、錯体、無機酸或いは有機酸の塩、及び、これらの2以上からなる混合物を加水分解する方法がある。

#### 【0031】式1： AlR<sub>3</sub>

(上式において、残基Rは同一であっても異なっていてもよく、ハロゲン、炭素数10以下、好ましくは炭素数4以下のアルキル、アルコキシル或いはアシルオキシ、又はヒドロキシルである。これらの基の全部又は一部が10 キレート配位子により置き換えられていてよい。)

上記式1で表されるアルミニウム化合物の具体例としては、アルミニウム-sec-オブトキシド、アルミニウム-iso-オブロボキシド等のアルミニウムアルコキシドが挙げられる。さらに、これらのアルミニウムアルコキシドと、アセチルアセトン、アセト酢酸エチル、アルカノールアミン類、グリコール類、又は、それらの誘導体との錯体を例示することもできる。

【0032】上記アルミニウム化合物を適当な溶剤に溶解し、適量の水を加えて加水分解することにより、擬ペーマイト微粒子を得ることができる。加水分解のための溶剤としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；イソプロピルアルコール、メタノール、エタノール等のアルコール類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；ハロゲン化炭化水素類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；及び、これらの2以上からなる混合物を挙げることができる。

【0033】加水分解のために添加する水の量は、アルミニウム化合物に含有される加水分解可能な基に対し等モル量程度とするのが好ましい。加水分解は、15～30 35℃、好ましくは22～28℃の温度で、5～30時間、好ましくは12～16時間攪拌して行う。加水分解には触媒を用いるのが好ましい。触媒としては塩酸、硝酸、硫酸、酢酸等の酸が好ましく、これらの酸を0.01～20.0N程度、好ましくは0.005～5.0N程度の水溶液に調製して用い、当該水溶液中の水分を加水分解用の水分として利用することができる。

【0034】一方、擬ペーマイト構造のアルミナ微粒子は、擬ペーマイト針状微粒子の焼成により得ることができるが、市販品(例えば、第一希元素工業(株)製ナノウイスカーアシリーズ、日産化学工業(株)製アルミナゾル等)として入手することもできる。

【0035】擬ペーマイト構造微粒子は、透明性及びバインダー成分との親和性の観点から、ブル状で溶液となっているものを用いるのが好ましいが、粉末状のものを用いてよい。

【0036】また、針状の構造を持ちコロイド状に分散し得る微粒子としては、シリカゾルが鎖状に結合した微粒子を用いることもでき、上述した擬ペーマイト構造微粒子と同等の効果が得られる。このような針状シリカゾ

7

ノーテックス-SI等)として入手することもできる。

【0037】針状微粒子のサイズに関しては、当該針状微粒子が小さすぎると球状微粒子の形状に近づき適度なサイズの微細空孔を多数形成することが困難になる。一方、針状微粒子が大きすぎると薄膜の透明性を損なうことになる。従って針状微粒子としては、これらの不都合が生じないように適度なサイズのものを選択すべきであり、直径が1～30nm、長さが30～500nmの範囲のものを用いるのが好ましい。

【0038】光学機能性膜用樹脂組成物のバインダー系(2)は、フッ素及び／又はケイ素を含有する分子構造を有するバインダー成分を必須成分として含有し、必要に応じて他のバインダー成分やバインダー成分以外の成分を含有していてもよい。すなわち本発明の光学機能性膜用樹脂組成物には、光学薄膜の屈折率を小さくするために、薄膜のマトリックス構造を構成するバインダー成分としてフッ素及び／又はケイ素を含有する分子構造を有するバインダー成分を用いるが、形成すべき薄膜に要求される物性に応じて、フッ素やケイ素を含有しない他のバインダー成分、及び、バインダー成分以外の成分を配合してもよい。バインダー成分以外の成分としては、例えば、電離放射線硬化のための光重合開始剤や、熱硬化のための硬化促進剤や、加水分解重縮合のための触媒のように、バインダー成分の硬化反応を補助する化合物を例示することができる。

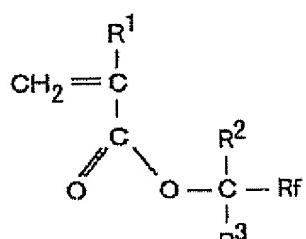
【0039】フッ素及び／又はケイ素を含有する分子構造を有するバインダー成分としては、フッ素及び／又はケイ素を含有し、バインダーとして機能し、且つ、光透過性を有する光学薄膜を形成できる化合物を広く用いることができる。

【0040】フッ素系バインダー成分として、具体的には、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、4-フルオロエチレン-6-フルオロプロピレン共重合体、4-フルオロエチレン-パーカーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、4-フルオロエチレン-エチレン共重合体、ポリビニルフルオライド、ポリビニリデンフルオライド、フルオロエチレン-炭化水素系ビニルエーテル共重合体、下記式2又は下記式3で表されるエチレン性不飽和結合を有するフッ素含有モノマーの単独又は共重合物を舉げることができる。

190411

11

五〇



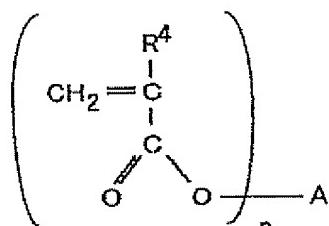
【0042】(式中、R<sup>1</sup>は水素原子、炭素数1ないし3のアルキル基またはハロゲン原子を表す。R<sub>f</sub>は完全または部分フッ素化されたアルキル基、アルケニル基、ヘテロ環またはアリール基を表す。R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、ヘテロ環、アリール基または上記R<sub>f</sub>で定義される基を表す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sub>f</sub>はそれぞれフッ素原子以外の置換基を有していても良い。また、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sub>f</sub>の任意の2つ以上の基が互いに結合して環構造を形

[0043]

100 -

[462]

三



【0044】(式中、Aは完全または部分フッ素化されたn価の有機基を表す。R<sup>4</sup>は水素原子、炭素数1ないし3のアルキル基またはハロゲン原子を表す。R<sup>4</sup>はフッ素原子以外の置換基を有していても良い。nは2乃至8の整数を表す。)

また、フッ素系バインダー成分としては、エポキシ、ポリウレタン、セルロース、フェノール、ポリイミド、シリコーン等の各樹脂のフッ素変性品や、その他にも、旭硝子(株)製「サイトップ」等、市販品として入手可能なフッ素含有ポリマーを塗げることもできる。

【0045】一方、ケイ素系バインダー成分として、具体的には、ポリジメチルシリキサン及びその誘導体、ポリシスセスキオキサン及びその誘導体、ポリシラザン及びその誘導体、ビニル基や（メタ）アクリロイル基等の $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和結合を有するシランカップリング剤を擧げることができる。

【0046】また、ケイ素系バインダー成分としては、ジメチルポリシロキサン構造を基本骨格に持ち、必要に応じて少なくとも一部が水酸基、カルボキシリ基、エボキシ基、グリシジル基、アミド基等を含有しているポリマーを挙げることもできる。

【0047】光学薄膜に充分な膜強度を付与するため  
に、光学機能性膜用樹脂組成物のバインダー系（2）  
は、電離放射線硬化性、熱硬化性、加水分解重縮合性等  
の何らかの反応形式の硬化性を有しているのが好まし  
い。硬化反応性を有するバインダー系を調製するには、  
フッ素及び／又はケイ素を含有し且つ何らかの反応形式  
の硬化性を有するバインダー成分を用いるか、又は、フ  
ッ素及び／又はケイ素を含有するが硬化反応性を有しな

有しないが何らかの反応形式の硬化性を有する第二のバインダー成分を組み合わせて用いる。また、フッ素及び／又はケイ素を含有し且つ何らかの反応形式の硬化性を有する第一のバインダー成分に、フッ素及び／又はケイ素を含有しないが前記第一のバインダー成分と同じ反応形式の硬化性を有する第二のバインダー成分を組み合わせてもよい。

【0048】例えば、電離放射線硬化性のバインダー系を調製する場合には、フッ素及び／又はケイ素を含有し且つ電離放射線硬化性を有するバインダー成分を用いるか、又は、フッ素及び／又はケイ素を含有するが硬化反応性を何も有しない第一のバインダー成分と、フッ素及び／又はケイ素を含有しないが電離放射線硬化性を有する第二のバインダー成分を組み合わせて用いるか、又は、フッ素及び／又はケイ素を含有し且つ電離放射線硬化性を有する第一のバインダー成分と、フッ素及び／又はケイ素を含有しないが電離放射線硬化性を有する第二のバインダー成分を組み合わせて用いる。

【0049】ここで、フッ素及び／又はケイ素を含有しないが何らかの反応形式の硬化性を有するバインダー成分としては、反応形式の違いにより以下のような化合物を用いることができる。

【0050】フッ素及び／又はケイ素を含有しない電離放射線硬化性バインダー成分としては、エチレン性不飽和結合を有する単官能又は多官能のモノマー及びオリゴマーを例示することができ、より具体的には、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブロビル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシ3-フェノキシブロビルアクリレート、カルボキシポリカブロラクトンアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド等の単官能（メタ）アクリレート；ペンタエリスリトールトリアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート等のジアクリレート；トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等のトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート誘導体やジペンタエリスリトールベンタアクリレート等の多官能（メタ）アクリレート、或いは、これらのモノマーが重合したオリゴマーを例示することができる。ここで「（メタ）アクリレート」とは、アクリレート及び／又はメタクリレートを意味する。

【0051】フッ素及び／又はケイ素を含有しない熱硬化性バインダー成分としては、エポキシ基を有する単官能又は多官能のモノマー、オリゴマー、エポキシ樹脂（ポリマー）を例示することができ、より具体的には、2官能乃至3官能のエポキシ基含有モノマーとしては、ポリブレンジグリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ポリエチ

リコールジグリシジルエーテル、トリメチロールブロバンポリグリシジルエーテル、2, 3-ジグリシジルオキシスチレン、3, 4-ジグリシジルオキシスチレン、2, 4-ジグリシジルオキシスチレン、3, 5-ジグリシジルオキシスチレン、2, 6-ジグリシジルオキシスチレン、5-ビニルビロガロールトリグリシジルエーテル、4-ビニルビロガロールトリグリシジルエーテル、ビニルフロログリシノールトリグリシジルエーテル、2, 3-ジヒドロキシメチルスチレンジグリシジルエーテル、3, 4-ジヒドロキシメチルスチレンジグリシジルエーテル、2, 4-ジヒドロキシメチルスチレンジグリシジルエーテル、3, 5-ジヒドロキシメチルスチレンジグリシジルエーテル、2, 6-ジヒドロキシメチルスチレンジグリシジルエーテル、2, 3, 4-トリヒドロキシメチルスチレントリグリシジルエーテル、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルスチレントリグリシジルエーテルなどを挙げることができる。

【0052】また、高分子量のエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂、ハイドロキノン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、3官能型エポキシ樹脂、テトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールA含核ポリオール型エポキシ樹脂、ポリブロピレンジグリコール型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、グリオキザール型エポキシ樹脂、脂環式型エポキシ樹脂、複素環型エポキシ樹脂などを挙げることができる。

【0053】フッ素及び／又はケイ素を含有しない加水分解重縮合性バインダー成分としては、チタネートカップリング剤を例示することができる。チタネートカップリング剤として具体的には、味の素（株）より市販されている、製品名ブレンアクトKR-TTS、KR-46B、KR-55、KR-41B、KR-38S、KR-138S、KR-238S、338X、KR-44、KR-9SA、KR-ET等を挙げることができ、更に、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソブロキシチタン、テトラニーブロキシチタン、テトラユーブトキシチタン、テトラsec-ブトキシチタン、テトラtert-ブトキシチタン等の金属アルコキシドも挙げができる。

【0054】以上に述べたような硬化反応性のバインダー成分は、フッ素及び／又はケイ素を含有しているか否

できる多官能重合性化合物であることが好ましい。

【0055】また、光学機能性膜用樹脂組成物中で針状微粒子を良好に分散させるために、バインダー系に用いるバインダー成分は針状微粒子との親和性が高いことが好ましい。係る観点から、水酸基のように針状微粒子と水素結合を形成し得る官能基(水素結合形成基)を有するバインダー成分を用いると、当該バインダー成分がフッ素及び/又はケイ素を含有する或いは含有しないに係わらず、針状微粒子の分散性に寄与するので好ましい。

【0056】分子中に水酸基を有するバインダー成分としては、電離放射線硬化性を有するものなかでは、ペンタエリスリトール多官能(メタ)アクリレートまたはジペンタエリスリトール多官能(メタ)アクリレートであって分子中の水酸基の一部がエステル化されずに残っているもの、例えば、ペンタエリスリトールトリアクリレート等を例示することができる。

【0057】水素結合形成基を有するバインダー成分としては、その他にも、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、シリコン樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂、アミノ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、ポリエーテル樹脂、エポキシ樹脂、ペントン樹脂、ウレタン樹脂のような本質的に極性基を有する樹脂や、共重合法により水素結合形成基を含むモノマー類を導入した樹脂等を例示することができる。

【0058】何らかの硬化反応性を有するバインダー系を調製する場合には、反応形式に合わせて当該反応を補助する成分を必要に応じて配合してもよい。例えば、電離放射線硬化性のバインダー系を調製する場合には、通常は電離放射線硬化性のバインダー成分と共に光重合開始剤を配合する。また、熱硬化性のバインダー系を調製する場合には、通常は熱硬化性のバインダー成分と共に硬化促進剤を配合する。また、加水分解重縮合性のバインダー系を調製する場合には、通常は加水分解重縮合性のバインダー成分と共に加水分解触媒を配合する。

【0059】電離放射線硬化性のバインダー成分と共に用いられる光重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類、アゾ化合物、過酸化物、2,3-ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合物類、チウラム化合物類、フルオロアミン化合物などが用いられる。より具体的には、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケトン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルブ

-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、ベンゾフェノン等を例示できる。これらのうちでも、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、及び、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オンは、少量でも電離放射線の照射による重合反応を開始し促進するので、本発明において好ましく用いられる。これらは、いずれか一方を単独で、又は、両方を組み合わせて用いることができる。これらは市販品にも存在し、例えば、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトンはイルガキュアー 184 (Irgacure 184) の商品名で日本チバガイギーから入手できる。

【0060】熱硬化性のバインダー成分と共に用いられる硬化促進剤としては、例えば、エポキシ樹脂を用いた場合には、多価カルボン酸無水物または多価カルボン酸を例示できる。

【0061】多価カルボン酸無水物の具体例としては、無水フタル酸、無水イタコン酸、無水コハク酸、無水シトラコン酸、無水ドデセニルコハク酸、無水トリカルバリ酸、無水マレイン酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ジメチルテトラヒドロフタル酸、無水ハイミック酸、無水ナジン酸などの脂肪族または脂環族ジカルボン酸無水物；1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物などの脂肪族多価カルボン酸二無水物；無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸などの芳香族多価カルボン酸無水物；エチレングリコールビストリメリテイト、グリセリントリストリメリテイトなどのエステル基含有酸無水物を挙げることができ、特に好ましくは、芳香族多価カルボン酸無水物を挙げることができる。また、市販のカルボン酸無水物からなるエポキシ樹脂硬化剤も好適に用いることができる。

【0062】また、多価カルボン酸の具体例としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ブタンテトラカルボン酸、マレイン酸、イタコン酸などの脂肪族多価カルボン酸；ヘキサヒドロフタル酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、シクロヘキサンテトラカルボン酸などの脂肪族多価カルボン酸、およびフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸などの芳香族多価カルボン酸を挙げることができ、好ましくは芳香族多価カルボン酸を挙げができる。

【0063】加水分解重縮合性のバインダー成分と共に用いられる加水分解触媒としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸や、酢酸等の有機酸を例示できる。

【0064】本発明の光学機能性膜用樹脂組成物の固形

種々のもの、例えば、イソプロピルアルコール、メタノール、エタノール等のアルコール類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；ハロゲン化炭化水素；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；或いはこれらの混合物を用いることができる。

【0065】本発明の光学機能性膜用樹脂組成物を調製するには、上記した各材料の中から、形成すべき光学薄膜に要求される性能及び硬化反応の形式に応じて材料を選択し、任意の順序で混合し、得られた混合物にビーズ等の媒体を投入し、ペイントシェーカーやビーズミル等で適切に分散処理すればよい。

【0066】光学機能性膜用樹脂組成物中の針状微粒子とバインダー成分の配合割合を変更すると、針状微粒子含有層内に形成される微細空孔の量及びサイズが変動して当該微細空孔による光学的影響が変動すると共に、針状微粒子及びバインダー成分の量が変動して当該各成分による光学的影響も変動するので、屈折率が変化する。従って、本発明の光学機能性膜用樹脂組成物は、針状微粒子とバインダー成分の配合割合を変更することによって屈折率を調節することができる。

【0067】バインダー成分の総量は、針状微粒子100重量部に対して5～70重量部の範囲で調節するのが好ましい。バインダー成分が5重量部未満の場合には、薄膜から針状微粒子が脱落しやすく、逆に70重量部を超える場合には、微細空孔がほとんど埋まってしまい、薄膜内に入り込む空気の量が少なくなるので、屈折率を充分に低下させることができないおそれがある。

【0068】また、有機溶剤の量は、各成分を均一に溶解、分散することができ、調製後の保存時に凝集を来たさず、且つ、塗工時に希薄すぎない濃度となるように適宜調節する。この条件が満たされたる範囲内で溶剤の使用量を少なくして高濃度の塗工液を調製し、容量をとらない状態で保存し、使用時に必要分を取り出して塗工作業に適した濃度に希釈するのが好ましい。塗工直前の状態では通常、液状のモノマー成分等を含めて溶剤以外の全ての配合材料を固形分として考えた時に、固形分濃度が1～30重量%程度となるように調節される。

【0069】光学機能性膜用樹脂組成物の好適な例としては、針状微粒子（1）としては擬ペーマイト微粒子、擬ペーマイト構造を有するアルミナ微粒子、及び、平均一次粒子径が10～20nmのコロイダルシリカがコロイダルシリカが5個以上鎖状に連結した微粒子の中から選ばれる1種又は2種以上の微粒子を用い、フッ素及び／又はケイ素を分子構造中に含有するバインダー成分としてはポリフッ化ビニリデンを用い、電離放射線硬化性を付与するためのバインダー成分としてはペンタエリスリトールトリアクリレートのようなエチレン性不飽和結合を含有する多官能モノマー又はオリゴマーであって水

合開始剤を用い、これらの各材料を溶剤に溶解、分散させた塗工液を挙げることができる。

【0070】上記例示の光学機能性膜用樹脂組成物は、フッ素及び／又はケイ素を分子構造中に含有するバインダー成分と共に、電離放射線硬化性の多官能モノマー又はオリゴマーを組み合わせるので、フッ素及び／又はケイ素の含有量を高くしてバインダー成分の屈折率を非常に小さくすることができると共に、電離放射線の照射により多官能モノマー又はオリゴマーを架橋結合させてマトリックス全体を硬化させ、実使用に耐え得る塗膜強度が得られる。

【0071】さらに、上記例示の光学機能性膜用樹脂組成物は、電離放射線硬化性の多官能モノマー又はオリゴマーとして水酸基を有するものを用いており、かかる多官能モノマー又はオリゴマーと擬ペーマイト微粒子、擬ペーマイト構造を有するアルミナ微粒子、又は、コロイダルシリカからなる針状微粒子との間に水素結合を形成するので、これらの針状微粒子を塗工液中に均一に分散させ、微細空孔が均一に分布した塗膜を形成することができる。

【0072】次に、上記光学機能性膜用樹脂組成物を用いて得られる本発明の光学機能性膜について説明する。

【0073】本発明の光学機能性膜用樹脂組成物を、何らかの光学的機能を付与したい物体又は支持体の表面に直接又は他の層を介して塗布し、乾燥させ、必要に応じて化学反応により硬化させると、光透過性を有し且つ屈折率の低い針状微粒子含有層を形成することができ、当該針状微粒子含有層単独で光学的機能を発揮する単層構造の、又は、当該針状微粒子含有層と他の層との相互作用で光学的機能を発揮する多層構造の光学機能性膜を形成することができる。

【0074】何らかの光学的機能を付与したい物体としては、例えば、ワープロ、コンピューター、テレビ等のディスプレイ、液晶表示素子に用いる偏光板、サングラスレンズ、度付きメガネレンズ、カメラ用ファインダーレンズ等の光学レンズ、各種計器のカバー、自動車や電車等の窓ガラス等を例示することができる。

【0075】また、光学的機能を付与したい物体の表面に光学薄膜を直接形成することが困難な場合には、透明樹脂フィルムのような光透過性支持体の表面に光学機能性膜を形成して光学機能性を有するシート或いはユニットを作成し、光学的機能を付与したい物体の表面に配置することができる。光透過性支持体としては、例えば、ガラス板；アセテートブチレートセルロースフィルム、ポリエーテルサルホンフィルム、ポリアクリル系樹脂フィルム、ポリウレタン系樹脂フィルム、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスルホンフィルム、ポリエーテルフィルム、トリメチルベンゼンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、（メタ）アクリル酸メチル等の樹脂を主成分とする複合樹脂フィルム等を用いることができる。

ポリエステルフィルムが透明性に優れ、且つ、光学的に異方性がないので、好適に用いられる。これらの支持体の厚みは、通常、 $8 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$ 程度である。

【0076】針状微粒子含有層は、本発明の光学機能性膜用樹脂組成物を適切な溶剤に溶解、分散して塗工液を調製し、当該塗工液をスピンドルコート法、ディップ法、スプレー法、ロールコーティング法、メニスカスコーティング法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法、ビードコーティング法等の公知のコーティング方法で被塗布面上に塗布し、乾燥し、必要に応じて電離放射線照射、加熱、加水分解重縮合など適切な方法で硬化させることにより形成できる。本発明の光学機能性膜用樹脂組成物は、一般的な塗布法により被塗布面に塗工して光学薄膜を形成することができるので、気相法により光学薄膜を形成する場合と比べてコーティング雰囲気の制御面、設備コスト面、大量生産性の面で有利である。しかも、本発明の光学機能性膜用樹脂組成物は、通常のコーティングスピードで均一に塗布することができ、且つ、球状微粒子を用いる場合とは異なり急速乾燥により塗膜内で溶剤が対流しても微細空孔を問題なく形成できるので、生産スピードも速い。従って、光学薄膜の生産性に優れている。

【0077】このようにして形成された光学機能性膜は、光透過性を有する光透過層からなる単層構造、又は、光透過性を有する光透過層を1又は2以上有する多層構造を有しており、前記光透過層のうち少なくとも1層は、フッ素及び/又はケイ素を含有するバインダー中に針状微粒子を混合してなる針状微粒子含有層である。光学機能性膜用樹脂組成物のバインダー成分として硬化反応性を有する多官能化合物を用いた場合には、前記針状微粒子含有層のバインダーが架橋結合を生じて硬化しており、膜強度に優れているので好ましい。

【0078】本発明の光学機能性膜用樹脂組成物により形成される針状微粒子含有層は、光学薄膜としては比較的低い屈折率を有し、具体的には、針状微粒子とバインダー成分の配合割合を変更することによって屈折率を、1.45又はそれ以下の所定値に調節することができる。塗布法により形成される光学薄膜の屈折率は、現状では1.38程度まで低下させるのが限界であったが、上記の針状微粒子含有層は、実用上要求される膜物性を確保しつつ、現状の限界よりも屈折率を低くすることが可能である。

【0079】針状微粒子含有層は、比較的屈折率の低いバインダー成分を用いて形成した薄膜のマトリックス内において針状微粒子が積み重なった構造をとり、この針状微粒子の堆積構造によって微細な空孔が多数形成され、この微細空孔に屈折率1.0の空気が入り込むことにより当該針状微粒子含有層の見かけ上の屈折率が小さくなる。従って、針状微粒子含有層内に形成される微細空孔の量及びサイズによって当該微細空孔の光学的影響

上の屈折率も変動する。

【0080】本発明においては、針状微粒子含有層に形成された微細空孔の細孔径が $1 \sim 300 \text{ nm}$ の範囲に分布し、且つ、当該微細空孔の全細孔容積が針状微粒子含有層の体積の10~80%を占めていることが好ましい。

【0081】細孔径分布の下限が $1 \text{ nm}$ 未満になると、サイズの小さすぎる細孔が多くて屈折率低下作用が弱くなり、見かけ上の屈折率を所望値にまで小さくすることができない場合がある。細孔径が小さすぎる微細空孔は、針状微粒子含有層内に見かけ上の屈折率を低下させるために必要な深さまで空気が入り込む構造を形成することができず、実質的には、針状微粒子含有層とこれに隣接する層との界面に空気が挟まった状態を生じさせるだけなので、見かけ上の屈折率の低下に寄与しない。一方、細孔径分布の上限が $300 \text{ nm}$ 以上になると、可視光の散乱が起こり針状微粒子含有層が白濁してくるので、実用上不都合な場合がある。

【0082】また、微細空孔の全細孔容積が針状微粒子含有層の体積の10%未満の場合には屈折率低下作用が弱くなり、一方、80%を超える場合には針状微粒子含有層の強度が極端に弱くなるため好ましくない。

【0083】針状微粒子含有層の厚さは、当該針状微粒子含有層の用途や他の層を組み合わせるか否かにより大きく異なるものではあるが、一般的には $50 \sim 150 \text{ nm}$ の範囲内であることが好ましく、 $80 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲内であることが特に好ましい。特に、反射防止膜の低屈折率層として利用する場合には、針状微粒子含有層の厚さを $50 \text{ nm} \sim 3 \mu\text{m}$ とするのが好ましい。

【0084】本発明に係る光学機能性膜は、必要とする光学的機能を発揮できる限り、針状微粒子含有層ただ一層からなる単層構造であってもよい。例えば、反射防止膜を形成する場合には、反射防止機能を付与したい物体又は支持体の表面を、当該表面の屈折率よりも低い屈折率を有する針状微粒子含有層で被覆するだけで反射防止効果が得られる。

【0085】また、本発明に係る光学機能性膜が多層構造を有する場合には、針状微粒子含有層以外の層としては、光学機能性膜の用途により様々なものを任意の順序で積層することができる。例えば、反射防止膜を形成する場合には、反射防止機能を付与したい物体又は支持体の表面に、反射防止膜の表面硬度を高めるためのハードコート層を設け、その上に中屈折率層又は高屈折率層を1又は2以上設け、その上に低屈折率層として上記針状微粒子層を設け、さらに、その上に防汚層を設けることができる。

【0086】本発明の光学機能性膜用樹脂組成物により形成した針状微粒子含有層は、屈折率を非常に低くすることができるので、反射防止膜の低屈折率層を形成する

用樹脂組成物を用いて低屈折率層を形成した反射防止膜について、以下に説明する。

【0087】反射防止膜は、反射を防止したい物体又は支持体の表面に、当該表面の屈折率よりも屈折率の低い光透過層を一層だけ設けるか、又は、反射を防止したい物体又は支持体の表面に屈折率値の大小が交互に入れ替わるように且つ屈折率が最も小さい光透過層が最表面に位置するように2以上の中間屈折率層を積層した構造をもつ。反射防止膜の中で最も屈折率の高い層を高屈折率層と称し、最も屈折率の低い層を低屈折率層と称し、それ以外の中間的な屈折率を有する層を中屈折率層と称する。なお、反射防止膜が単層構造の場合には、その唯一の光透過層を低屈折率層と考えることができる。

【0088】また、反射防止膜には高、中、低屈折率層に加えて、反射防止膜の表面硬度を高めるためのハードコート層、反射防止膜の表面に汚れを付きにくくする防汚層、或いは、その他の層を設けてもよい。反射防止膜を構成する高、中、低屈折率層及びその他の層は、被覆面の表示を視認できる程度の光透過性を有している必要がある。

【0089】図1は、本発明に係る光学機能性膜に属する反射防止膜の一例(101)である。反射防止膜101は、反射を防止したい物体又は光透過性支持体のいずれかである被塗布体1の表面に、アンチグレア性のハードコート層2、高屈折率層3、中屈折率層4、低屈折率層5、及び、防汚層6をこの順に積層してなる多層構造を有している。

【0090】反射を防止したい物体としては、例えば、既に述べたような各種の物品、すなわちワープロ、コンピューター、テレビ等のディスプレイ、液晶表示素子に用いる偏光板、サングラスレンズ、度付きメガネレンズ、カメラ用ファインダーレンズ等の光学レンズ、各種計器のカバー、自動車や電車等の窓ガラス等を例示することができる。

【0091】また、光透過性支持体としては、やはり既に述べたような各種の板状又はフィルム状材料、すなわちガラス板；アセテート・アクリル・セリロース・ポリエーテル・ポリウレタン・ポリエチレン・ポリイミド・ポリアクリル酸・ポリエーテル・ポリカーボネート・ポリスルホン・ポリエーテル・トリメチルベンゼン・ポリエーテルケトン等を例示することができる。これらの板状又はフィルム状支持体の上に反射防止膜を設けて反射防止板又は反射防止フィルムを形成することができる。これらの反射防止部材は、ワープロ、コンピューター、テレビ等のディスプレイのような反射防止膜を直接形成するのが困難な物体の表面に設置することが可能である。

グレア性のハードコート層2は、電離放射線硬化型多官能(メタ)アクリレートモノマー及び/又はオリゴマーなどの充分な硬度が得られる透明性樹脂により形成された薄膜の内部に無機や有機のフィラー7を分散させた層である。このハードコート層2はマット状の表面凹凸を有し、透過光及び反射光を散乱させるので、表面硬度を向上させるハードコート層としての機能と表面のざらつきを抑える防眩層(アンチグレア層)としての機能を發揮する。ハードコート層2は、透明性樹脂及びフィラーを溶解、分散した塗工液を被塗布体1の表面に塗布、乾燥し、必要に応じて化学反応により硬化させることによって形成することができる。ハードコート層2の厚さは、通常、0.5nm~20μm程度とする。

【0093】アンチグレア性のハードコート層2の上に順次設けられる中屈折率層3及び高屈折率層4は、塗布法又は気相法により形成することができる。塗布法による場合には、例えば、ポリイミド、ポリN-ビニルカルバゾール、フェノール樹脂などの比較的屈折率の高い透明性樹脂及びチタニア、ジルコニア、酸化亜鉛などの比較的屈折率の高い透明微粒子を溶解、分散した塗工液を被塗布面に塗布、乾燥し、必要に応じて化学反応により硬化させることによって形成することができる。塗布法による場合には中乃至高屈折率層の厚さを、通常、50nm~300nm程度とする。また、気相法による場合には、例えば、酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)、硫化亜鉛、酸化亜鉛などの比較的屈折率の高い材料からなる厚さ50nm~300nm程度の蒸着膜又はスパッタリング膜を、中乃至高屈折率層として形成する。中乃至高屈折率層の屈折率は、通常、1.65~2.3程度に調節される。

【0094】高屈折率層4の上に設けられる低屈折率層5は、本発明の光学機能性膜用樹脂組成物を用いて塗布法により形成した、50nm~3μm程度の厚さを有する針状微粒子含有層である。低屈折率層の屈折率は、通常、1.10~1.40程度に調節される。

【0095】低屈折率層5の上に設けられる防汚層6は、フッ素系防汚材料などを溶解、分散した塗工液を被塗布面に塗布、乾燥し、必要に応じて化学反応により硬化させることによって形成することができる。防汚層の厚さは、通常、5nm~50nm程度とする。

【0096】このようにして形成される多層型反射防止膜101は、優れた反射防止効果に加えて、表面のざらつきを抑制するアンチグレア効果を発揮するので、非常に優れた視認性が得られる。

### 【0097】

#### 【実施例】(実施例1)

##### (1) 摹ペーマイトの調製

フラスコ(攪拌羽及び温度計付き)に、イオン交換水900gとイソプロピルアルコール676gを仕込み、液

ソブロボキシドを306g添加し、液温を80℃に保持して5時間加水分解反応を行った。次に、液温を95℃に昇温し、酢酸4.5gを添加した後、48時間50℃に保持して解こうした。その後、液量が900gになるまで濃縮して白色のゾルを得た。このゾルを乾燥して得られる固体物は、粉末X線回折によると擬ペーマイトであった。

【0098】また、このゾルをガラス板上に塗工し、溶剤を乾燥させた後、電子顕微鏡観察により粒子径を測定したところ、平均で直径が10nm、長さが170nmの針状であった。

#### 【0099】(2) コーティング液の調製

得られた乾燥ゾル1.0gを、フッ素含有バインダー成分を含有する溶液（商品名オプスターJM5010、ジェイエスアール（株）製、固形分10重量%、屈折率1.41、メチルイソブチルケトン溶液、開始剤配合済み）3.0g中に分散させてコーティング溶液を得た。

【0100】（実施例2）アルミナゾル水溶液（商品名アルミナゾル-100、日産化学工業（株）製、固形分10重量%）を乾燥させて得られたゾル粒子10.0gを、ケイ素含有バインダー成分を含有するUV硬化型シリコーンハードコート塗料（商品名X-12-2400、信越化学工業（株）製、固形分30重量%、メチルエチルケトン溶液）10.0g中に分散させて、さらに光重合開始剤（商品名イルガキュア184、チバスペシャリティケミカルズ（株）製）0.15gを溶解して、コーティング溶液を得た。

【0101】（実施例3）鎖状コロイダルシリカ分散液（商品名オルガノシリカゾルIPA-ST-UP、日産化学工業（株）製、固形分10重量%、イソプロピルアルコール溶液）10.0gを、ケイ素含有バインダー成分を含有する実施例2で用いたのと同じUV硬化型シリコーンハードコート塗料（商品名X-12-2400）1.0g中に分散させて、さらに実施例2で用いたのと同じ光重合開始剤（商品名イルガキュア184）0.15gを溶解して、コーティング溶液を得た。

【0102】（実施例4）実施例3で用いたのと同じ鎖状コロイダルシリカ分散液（商品名オルガノシリカゾルIPA-ST-UP）10.0gを、フッ素含有バインダー成分を含有する実施例1で用いたのと同じ溶液（商品名オプスターJM5010）3.0g中に分散させてコーティング溶液を得た。

【0103】（比較例1）フッ素含有バインダー成分を含有する実施例1で用いたのと同じ溶液（商品名オプスターJM5010）を、そのままコーティング溶液として用いた。

【0104】（比較例2）ケイ素含有バインダー成分を含有する実施例2で用いたのと同じUV硬化型シリコーンハードコート塗料（商品名X-12-2400）を、

【0105】（比較例3）フッ素含有バインダー成分を含有する実施例1で用いたのと同じ溶液（商品名オプスターJM5010）3.0gに、球状のコロイダルシリカ（商品名オルガノシリカゾルIPA-ST、日産化学工業（株）製、固形分30重量%、イソプロピルアルコール溶液）10.0gを分散させて、コーティング溶液を得た。

#### 【0106】（実施例5：単層型反射防止膜の作製）

##### (5-a) 透明ハードコート層の形成

片面を易接着性向上処理した88μm厚のPET基材（A-4350、東洋紡（株）製）を用意し、その易接着処理面に以下の組成からなるハードコート用塗工液（1）をバーコーターで塗布し、溶剤を乾燥後、UV照射装置（フェージョンUVシステムズジャパン（株）製）のHバルブを光源に用いて500mJの照射量で硬化させて、膜厚10μmの透明ハードコート層を形成し、ハードコート基材5-aを得た。

##### <ハードコート用塗工液（1）>

・ジペンタエリスリトールペンタアクリレート：7.0重量部

・コロイダルシリカ分散液（商品名MEK-ST、日産化学工業（株）製、固形分25重量%）：1.2重量部  
・光重合開始剤（商品名イルガキュア184；チバスペシャリティケミカルズ（株）製）：0.3重量部  
・メチルイソブチルケトン：0.3重量部

##### (5-b) 低屈折率層の形成

実施例1乃至4及び比較例1乃至3のコーティング液を、前記工程で作製したハードコート基材5-aのハードコート層上にバーコーターで塗布し、溶剤を乾燥後、UV照射装置（フェージョンUVシステムズジャパン（株）製）のHバルブを光源に用いて300mJの照射量で硬化させて、低屈折率層を形成し、反射防止膜5-bを得た。当該低屈折率層の膜厚は、分光光度計（島津製作所（株）製）で反射率を測定した時に550nm附近に最低反射率が来るよう設定した。

【0107】（評価方法）以下に示す各評価を行った。  
評価結果を第1表に示す。

#### 【0108】(1) 塗膜の屈折率

コーティング液をシリコンウエハー上にスピンドルコーターで塗布し、溶剤を乾燥後、UV照射装置（フェージョンUVシステムズジャパン（株）製）のHバルブを光源に用いて500mJの照射量で硬化させて、膜厚0.1μmの塗膜を得た。この塗膜の屈折率を、分光エリプソメーター（UVISEL；ジョバンイーポン社製）を用い、ヘリウムイオンレーザー光の波長633nmで測定した。

#### 【0109】(2) 反射率

反射防止膜5-bの反射率を、分光光度計（島津製作所（株）製）を用い、入射角7°、反射角7°で測定した

21

### 【0.1.1.0】 (3) 涂膜硬度

反射防止膜5-bについて、JIS K5600-5-4に基づく鉛筆硬度試験を行い、1Kg荷重で目視により傷が確認できないところを対応する鉛筆の種類で標記した。

### [0111] (4) 密着性試験

反射防止膜5-bについて、JIS K 5600-5-6に基づくクロスカット法によるセロハンテープ剥離試験（クロスカット法）を行い、剥れの有無を確認した。

[0112]

[卷1]

第1表

	屈折率	反射率 (%)	康视度	密着性
实施例				
1	1.34	1.0	H	100/100
2	1.36	1.2	2H	100/100
3	1.34	1.0	2H	100/100
4	1.30	0.8	H	100/100
比较例				
1	1.41	1.4	HB	100/100
2	1.46	1.6	H	100/100
3	1.43	1.5	2H	100/100

[0113]

【発明の効果】以上に述べたように、本発明に係る光学機能性膜用樹脂組成物により形成される針状微粒子含有層は、薄膜化したマトリックス内において針状微粒子が積み重なった構造をとり、この針状微粒子の堆積構造によって形成された多数の微細空孔に屈折率1.0の空気が入り込むことにより見かけ上の屈折率が小さくなっている。そして、フッ素及び／又はケイ素を含有する屈折率の低いバインダー成分を用いて形成した薄膜の屈折率を、微細空孔に入り込んだ空気の作用により、見かけ上

さらに小さくしたので、非常に小さい屈折率が得られる

【0114】従って、上記針状微粒子含有層を何らかの光学的機能を付与したい物体又は支持体の表面に直接又は他の層を介して形成すると、当該針状微粒子含有層单独で光学的機能を発揮する単層構造の、又は、当該針状微粒子含有層と他の層との相互作用で光学的機能を発揮する多層構造の光学機能性膜が得られる。

【0115】また、本発明に係る光学機能性膜用樹脂組成物は、一般的な塗布法により被塗布面に塗工して光学薄膜を形成することができ、しかも、通常のコーティングスピードで均一に塗布することができ、且つ、比較的急速に乾燥を行っても微細空孔を問題なく形成できるので、光学薄膜の生産性にも優れている。

【0116】そして、本発明に係る光学機能性膜用樹脂組成物は、特に反射防止膜の低屈折率層を形成するのに適しており、優れた反射防止性能を有する反射防止膜が得られ、且つ、反射防止膜の生産性も高い。

### 【画面の簡単な説明】

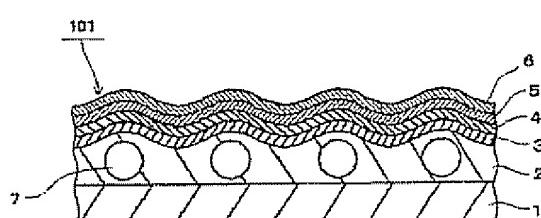
20 【図1】本発明に係る反射防止膜の一例について、断面を模式的に示した図である。

### 【符号の説明】

- 1 0 1 … 反射防止膜  
 1 … 被塗布体  
 2 … ハードコート層  
 3 … 中屈折率層  
 4 … 高屈折率層  
 5 … 低屈折率層  
 6 … 防汚層  
 7 … フィルム

30 / ...ノイツ

四三



## フロントページの続き

(51) Int. Cl.?

C 08 L 83/04

G 0 2 B 5/02

識別記号

F I  
G 0 2 B 5/02  
1/10

テーマコード(参考)

C

A

F ターム(参考) 2H042 BA04 BA12 BA15 BA20  
2K009 AA06 AA15 BB02 BB14 BB24  
BB28 CC03 CC06 CC09 CC14  
CC21 CC26 CC42 DD02 DD03  
DD06 EE05  
4F071 AA26 AA67 AB18 AD01 AD02  
AF29 AF30 AF31 AG12 AH12  
AH16 BC01 BC02  
4J002 BD121 BD131 BD141 BG081  
CP031 DE146 FA036 FA066  
FA076 FD20 FD32 GP00